



Etude de la miscibilité des polymères par la méthode de coalescence des grains en vue du recyclage des DEEE par rotomoulage

Sara Aid

► To cite this version:

Sara Aid. Etude de la miscibilité des polymères par la méthode de coalescence des grains en vue du recyclage des DEEE par rotomoulage. Mécanique des matériaux [physics.class-ph]. Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2017. Français. NNT : 2017ENAM0059 . tel-01769980

HAL Id: tel-01769980

<https://pastel.hal.science/tel-01769980>

Submitted on 18 Apr 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

2017-ENAM-0059

École doctorale n° 432 : Sciences des Métiers de l'ingénieur

Doctorat ParisTech T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École Nationale Supérieure d'Arts et Métiers

Spécialité “ Mécanique et Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Sara Melissa AID

le 15 Décembre 2017

Étude de la miscibilité des polymères par la méthode de coalescence des grains en vue du recyclage des DEEE par rotomoulage

Directeur de thèse : **Abbas TCHARKHTCHI**

Co-encadrement de la thèse : **Anissa EDDHAHAK et Daniel FROELICH**

Jury

M. Eric PAPON, Professeur, Université de Bordeaux

Mme. Jocelyne GALY, DG CNRS, INSA de Lyon

Mme. Marie-France LACRAMPE, Professeur, Ecole des Mines de Douai,

Mme. Zaida ORTEGA, Professeur associé, université de Las Palmas

M. Abbas TCHARKHTCHI, Professeur, PIMM, ENSAM

Mme. Anissa EDDHAHAK, Maître de conférence HDR, PIMM, ENSAM

M. Daniel FROELICH, Professeur, LCPI, ENSAM

M. Sofiane KHELLADI, Professeur, DynFluid, ENSAM

Mme. Marianne FLEURY, Entreprise Éco-Systèmes

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Examineur

Invité

Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Procédés Ingénierie Mécanique et Matériaux (PIMM) de l'ENSAM Paris dans le cadre de la chaire industrielle Mines Urbaines. Il est financé par la chaire avec l'appui de la Fondation Paris Tech et l'éco-organisme Eco-Systèmes que je tiens à remercier vivement.

Je souhaite remercier M. Abbas TCHARKHTCHI, mon directeur de thèse pour les nombreux échanges et conseils scientifiques qu'il m'a prodigués, et pour la confiance qu'il m'a accordée ainsi que l'autonomie que j'ai pu acquérir au cours de ces années enrichissantes.

Mes chaleureux remerciements vont à Mme. Anissa EDDHAHAK, mon encadrante de thèse, pour son encadrement et disponibilité tout au long de mes trois années de thèse. Je la remercie également d'avoir dirigé cette thèse avec un suivi sans faille. Elle n'a cessé de me conseiller avec rigueur et compétence. J'ai bien apprécié ses qualités humaines d'écoute, de gentillesse, de sympathie et d'encouragement.

Je remercie M. Sofiane KHELLADI, qui malgré son agenda lourd et chargé, a su libérer du temps pour m'accompagner dans mes travaux de thèse à travers un partage d'informations et de découvertes en tout genre dans le domaine de la simulation numérique et de m'avoir initié à ce domaine.

Mes remerciements vont aussi à M. Daniel FROELICH, qui malgré la distance a pu se libérer pour suivre mes travaux de thèse.

Je suis honorée de la présence de Mme. Jocelyne GALY et Mme. Marie-France LACRAMPE dans mon jury. Je les remercie d'avoir accepté d'examiner et de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je remercie également M. Eric PAPON qui a accepté la présidence de mon jury de thèse. Mes remerciements vont également à Mme. Zaida ORTEGA et Mme. Marianne FLEURY, qui ont accepté de faire partie de ce jury. Je les remercie tous pour leurs remarques pertinentes et constructives.

Mes meilleurs sentiments d'amitié s'adressent à tous les membres du laboratoire PIMM pour leur sympathie, leur aide et leur soutien. Je les remercie de m'avoir accueillie dans une ambiance très conviviale et chaleureuse et d'avoir fait de cette thèse une belle histoire et un moment agréable.

Je remercie les thésards que j'ai pu côtoyer durant ses années: Fatima, Tanguy, Amine, Sebastian, Justine, Nihal, Samira, Khalil, Tetiana, Nushin et Sohaib, merci pour ces trois années remplies de bons moments.

Un grand merci à mes amis de longue date, Amokrane, Lyna et Amine d'avoir été toujours là et de m'avoir supporté pendant ces trois dernières années.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer toute ma famille, et notamment à mon frère Lyes, mes sœurs : Soraya, Samira et Nadia, mes tantes et ma mami. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard. Je ne vous remercierais jamais assez. J'ai une immense pensée pour mes parents, j'espère que de là où ils sont, très haut dans le ciel, ils sont fiers de leur petite Sara devenue aujourd'hui Docteur de l'ENSAM !!!

.

Merci à tous !!!

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....11

Chapitre 1 Étude bibliographique

1.1	Recyclage des DEEE	17
1.1.1	Les DEEE	17
1.1.2	Aspects réglementaires.....	18
1.1.3	Techniques de recyclage	18
1.2	Thermodynamique des mélanges de polymères	20
1.2.1	Généralités.....	20
1.2.2	Miscibilité des mélanges de polymères- Théorie de Flory-Huggins.....	21
1.2.3	Séparation de phase dans les mélanges de polymères.....	25
1.2.4	Méthodes courantes d'analyses de la miscibilité des mélanges de polymères...	26
1.2.4	Microstructure et morphologie des mélanges de polymères	29
1.3	Coalescence des grains de polymères.....	32
1.3.1	Coalescence- Généralités	32
1.3.2	Mécanismes importants de la coalescence	33
1.3.3	De la coalescence au rotomoulage	35
1.3.4	Modélisation du phénomène de coalescence (Modèles existants)	39

Chapitre 2 Matériaux et méthodes

2.1	Préliminaires : Caractérisation des DEEE et principaux résultats.....	45
2.2	Matériaux et élaboration des mélanges	49
2.2.1	Descriptif des Matériaux	49
2.2.2	Préparation des mélanges	51
2.3	Caractérisation physico-chimique et thermomécanique.....	55

2.3.1	Analyse thermique par DSC.....	55
2.3.2	Étude thermomécanique par DMTA	55
2.3.3	Étude spectroscopique par FTIR	56
2.3.4	Mesure de tension de surface	56
2.3.5	Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)	57
2.3.6	Observations microscopiques par MEB	58
2.3.7	Mesures rhéologiques.....	58
2.4	Essais de coalescence	60

Chapitre 3 Étude expérimentale de la miscibilité des polymères

3.1	Cas du couple PVDF/PMMA	63
3.1.1	Généralités sur le couple PVDF/PMMA.....	63
3.1.1	Résultats des analyses thermiques par DSC.....	64
3.1.2	Détermination du paramètre d'interaction Flory Huggins	66
3.1.3	Résultats FTIR et WAXS	69
3.1.4	Application de la méthode Cole-Cole	74
3.2	Cas du couple ABS/PC.....	76
3.2.1	Résultats des analyses de DSC.....	76
3.2.2	Détermination du paramètre Flory-Huggins	77
3.2.3	Résultats des analyses par DMTA	80
3.2.4	Résultats FTIR et analyse des interactions moléculaires	81
3.2.5	Application de la méthode Cole-Cole	83
3.2.6	Miscibilité des mélanges en solution et effet procédé.....	85
3.2.7	Etude morphologique par MEB	90

Chapitre 4 Étude et modélisation de la coalescence de polymères différents

4.1	Propriétés rhéologiques et interfaciales	96
4.1.1	Détermination de la viscosité	96
4.1.2	Détermination du temps de relaxation	99

4.1.3	Tension de surface.....	102
4.2	Résultats expérimentaux de la coalescence et phénomène d'enrobage.....	104
4.2.1	Cas du couple PVDF/PMMA.....	104
4.2.2	Cas du couple ABS/PC ; Phénomène d'enrobage.....	110
4.3	Modélisation de la coalescence des grains différents	112
4.3.1	Généralisation du modèle de Bellehumeur	113
4.3.2	Étude probabiliste paramétrique des incertitudes.....	118
Chapitre 5 Simulation numérique de la coalescence de polymères différents		
5.1	Méthodes pour la simulation de la coalescence.....	125
5.2	Simulation numérique de la coalescence de polymères non miscibles sous Fluent	127
5.2.1	Modélisation numérique- Construction du domaine d'étude.....	127
5.2.1	Principe de la méthode VOF	128
5.2.2	Traitement numérique et interpolation près de l'interface sous Fluent.....	130
5.2.2	Application de la méthode VOF pour un mélange non miscible : ABS-PC	132
5.3	Simulation numérique de la coalescence de polymères miscibles	139
5.3.1	Principe de la méthode Mixture	139
5.2.3	Différence entre le modèle Mixture et VOF	139
5.2.4	Mise en équations.....	140
5.2.5	Application de la méthode Mixture pour un mélange miscible	141
Conclusion générale et perspectives.....		149
Références bibliographiques.....		154
ANNEXE 1 et 2.... Protocole de caractérisation des flux DEEE d'Ecosystèmes.....		170
ANNEXE 3 Fiches techniques des matériaux.....		173

Liste des figures

Figure 1.1: Recyclage mécanique des plastiques [5].....	20
Figure.1.2: Exemple d’une représentation schématique du nombre possible d’arrangements [22]	23
Figure.1.3 Illustration de la variation de ΔG_m en fonction de φ : (a) miscibilité pour tout φ , (b) immiscibilité pour $\varphi - \leq \varphi \leq \varphi +$ [23].....	26
Figure. 1.4: Evolution de la morphologie en fonction de la proportion des phases [26].....	30
Figure.1.5: Images MEB de la phase PVDF-HFP après extraction du POE dans des mélanges POE/PVDF-HFP :(a) 10 % POE, (b) 25 % POE, (c) 35 % POE [44].....	31
Figure. 1.6 : Etapes de coalescence de deux grains de polymère [46]	33
Figure.1.7: Mécanismes de transport au cours de la coalescence d’après Bellehumeur. 1 : Evaporation-condensation, 2 : Diffusion de surface, 3 : Diffusion du volume à partir de la surface, 4 : Diffusion des limites du grain, 5 :La diffusion du volume à partir de la limite des grains, 6 :La diffusion du volume à partir de la dislocation [45]	34
Figure.1.8 Etapes du procédé de rotomoulage [93].....	36
Figure.1.9 Diagramme temps température durant le procédé de rotomoulage [45].....	37
Figure 1.10 Pièces obtenues par positionnement différent du moule au cours du rotomoulage autour d'un seul axe de rotation horizontal: (a) axe de surface cylindrique placé le long de l'axe horizontal; (b) axe de surface cylindrique placé le long d'un axe vertical; (c) axe de surface initialement cylindrique placé dans une position inclinée à 45 ° par rapport à l'axe de rotation horizontal [101].	38
Figure 3.1 Aperçu des différents DEEE	45
Figure 3.2 Exemples des déchets DEEE des écrans plats	46
Figure 3.3 Résultats de caractérisation du lot DEEE des écrans plats.....	47
Figure 3.4 Résultats caractérisation du lot DEEE des écrans CRT	47
Figure 3.5 Résultats caractérisation du lot DEEE des écrans PAM	48
Figure 3.6 Formule chimique des monomères composants l’ABS	49
Figure 3.7 Formule chimique du PC	50
Figure 3.8 Formule chimique du PVDF	50
Figure 3.9 Formule chimique du PMMA	51
Figure.3.10 : Dimensions d’une éprouvette type A1 injectée [ISO527-2, 1996]	54
Figure 3.11 Profil d’une goutte pendante	56
Figure 3.12 Appareil GBX Digidrop utilisé pour les mesures de tension de surface.....	57
Figure 3.13 : Rhéomètre Anton Paar MCR502 utilisé pour les mesures rhéologiques	59
Figure.3.14: Appareil utilisé pour les essais de coalescence: Microscope optique OLYMPUS BH-2 (à gauche) et platine chauffante Linkam (à droite).....	60

Figure 3.1 : Thermogramme DSC des mélanges PVDF/PMMA, (pics de fusion)	65
Figure 3.2 Thermogramme DSC des mélanges PVDF/PMMA, (pics de cristallisation)	66
Figure 3.3 Variation du paramètre d'interaction χ_{12} en fonction de la fraction volumique du PMMA v_1 dans les mélanges PVDF/PMMA.....	68
Figure 3.4 Pics représentatifs du PVDF, analyse infrarouge du PVDF.....	70
Figure 3.5 Pics représentatifs du PMMA, analyse infrarouge du PMMA.....	70
Figure 3.6 Comparaison des spectres IR des mélanges PVDF/PMMA et du PVDF	71
Figure 3.7 Comparaison des spectres IR des mélanges PVDF/PMMA et du PMMA	71
Figure 3.8 Analyse WAXS des différents mélanges de PVDF/PMMA.....	72
Figure 3.9 Détermination du domaine linéaire pour PVDF/PMMA (0 %, 10 %, 30 %, 70 %, 90 % et 100 %) ($f = 100$ Hz, $T = 220$ °C).....	75
Figure 3.10 Diagramme Cole-Cole pour les mélanges PVDF/PMMA	76
Figure 3.11 Résultats DSC du flux de chaleur en fonction de la température obtenus pour les mélanges ABS/PC extrudés (0%, 30%, 70% et 100% en ABS)	77
Figure 3.12. Résultats DMTA obtenus pour les mélanges ABS/PC extrudés (0%, 30%, 70% et 100%)	80
Figure 3.13 : Spectre infrarouge des mélanges ABS/PC extrudés, de 600 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1}	82
Figure 3.14 : Détermination du domaine linéaire pour les mélanges ABS/PC ($f = 100$ Hz, $T = 220$ °C).	84
Figure 3.15 Variation de la partie imaginaire (η'') en fonction de la partie réelle (η') de la viscosité complexe pour les mélanges ABS/PC extrudés, diagramme de Cole-Cole	84
Figure 3.16 : Résultats DMTA obtenus pour les mélanges ABS/PC préparés en solution (0 %, 30 %, 70 % et 100 %).	86
Figure 3.17 : Résultats DSC du flux de chaleur en fonction de la température obtenus pour les mélanges ABS/PC en solution (0 %, 30 %, 70 % et 100 %).	87
Figure 3.18 Spectre infrarouge des mélanges ABS/PC préparés par dissolution THF, de 600 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1}	88
Figure 3.19 : Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvette d'ABS (a), et de PC (b).....	91
Figure 3.20 Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvettes d'ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b)	91
Figure 3.21 Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvettes d'ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b), après dissolution de la phase ABS à l'acétone	92
Figure 3.22 Morphologie MEB de films de mélanges ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b) obtenus par dissolution THF (après dissolution de la phase ABS à l'acétone).	93
Figure 4.1 Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les procédés d'extrusion, injection et rotomoulage [97].	97

Figure 4.2 Evolution de la viscosité du PVDF et PMMA en fonction du taux de cisaillement à 220 °C	98
Figure 4.3 Evolution de la viscosité de l'ABS et du PC en fonction du taux de cisaillement à 220 °C	98
Figure 4.4 Détermination du temps de relaxation du PVDF à (T=220 °C, déformation = 0,1%).....	101
Figure 4.5 Détermination du temps de relaxation pour le PMMA à (T=220 °C, déformation = 0,1%)	101
Figure 4.6 Détermination du temps de relaxation pour PC à (T=220 °C, déformation = 0,1%).....	101
Figure 4.7 Détermination du temps de relaxation pour l'ABS à (T=220 °C, déformation = 0,1%) ...	102
Figure 4.8 Image d'une goutte pendante de PVDF à 220 °C (GBX- Digidrop)	103
Figure 4.9 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PMMA (367 μm) et un grain de PVDF (340 μm) à T=220 °C	104
Figure 4.10 Effet de la température sur la vitesse de coalescence des grains de PVDF et PMMA d'une (400 μm) à 210 °C, 220 °C et 230 °C.....	106
Figure 4.11. Effet de la taille des grains sur la coalescence entre PMMA et PVDF à 220 °C.....	107
Figure 4.12 Différentes configurations des grains PVDF/PMMA étudiées pour de l'effet d'un troisième grain.....	108
Figure 4.13 Images de coalescence entre PVDF et PMMA en présence d'un troisième grain, exemple de configuration (1) (« PVDF/PMMA/PVDF »).....	108
Figure 4.14 Effet de la présence d'un troisième grain sur la coalescence de PVDF et PMMA à 220 °C	109
Figure 4.15 Comparaison de la coalescence entre PVDF/PVDF, PMMA/PMMA, et PVDF/PMMA à T=220°C.....	110
Figure 4.16 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PC (342 μm) et un grain d'ABS (454 μm) à T=220 °C	111
Figure 4.17 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PC (500 μm) et un grain d'ABS (550 μm) à T=260 °C	112
Figure 4.18 . Comparaison entre le modèle numérique de Bellehumeur généralisé avec les données expérimentales ;cas de la coalescence de PVDF/PMMA (T = 220 °C, a_0 = 540 μm)	115
Figure 4.19 Comparaison entre le modèle numérique de Bellehumeur généralisé avec les données expérimentales ;cas de la coalescence de PVDF/PMMA (T = 200 °C, a_0 = 365 μm)	116
Figure 4.20 Comparaison du modèle modifié-time-dépendent et les données expérimentales de coalescence de PVDF/PMMA (T = 220 °C, a_0 = 540 μm)	117
Figure 4.21 Résultats du modèle probabiliste de coalescence: (a) Pdf de la variable aléatoire Γ , (b) Tirages aléatoires de Γ selon son Pdf, (c) Réponses aléatoires de la coalescence, (d) Comparaison des réponses probabilistes avec les données expérimentales de la coalescence PVDF/PMMA (T = 220 °C, a_0 = 540 μm)	119

Figure 4.22 Résultats du modèle probabiliste de coalescence: (a) Pdf de la variable aléatoire η , (b) Tirages aléatoires de η selon son Pdf, Cinétique de coalescence : (c) η aléatoire, (d) α_0 aléatoire, (e) λ aléatoire.	121
Figure 4.23 Résultats du modèle probabiliste de coalescence : cas du PVDF/PMMA ($T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\alpha_0 = 540\text{ }\mu\text{m}$) (η , Γ et α_0 sont simultanément des variables aléatoires).....	122
Figure 5.1 Conditions aux limites appliquées au modèle numérique utilisé sous Fluent.....	128
Figure 5.2 Illustration de la fraction volumique traduisant le taux de présence en fluide rose (phase élémentaire) dans les volumes de contrôle.	129
Figure 5.3 Techniques de reconstruction d'interface sous Fluent : Interface réelle (a), Schéma donateur (b), Schéma piecewise-linear (c).....	132
Figure 5.4 Modèle numérique utilisé sous Fluent.	133
Figure 5.5 Résultat obtenu dans le cas du test 1.....	134
Figure 5.6 Résultat obtenu dans le cas du test 2.....	134
Figure 5.7 Résultat obtenu dans le cas du test 3.....	135
Figure 5.8 Définition des angles de contact pour la simulation.	136
Figure 5.9 Résultat obtenu pour dans le cas du test 4.	137
Figure 5.10 Configuration utilisée avec réduction de la taille de P2 (grain solide).....	137
Figure 5.11 Résultat de simulation du phénomène d'enrobage à différents instants t	138
Figure 5.12 Résultat obtenu pour un rapport de viscosité égale à 10.....	142
Figure 5.13. Résultat de coalescence présenté en fonction de la masse volumique (a). Mesure de l'épaisseur de l'interface (b).....	143
Figure 5.14 Résultat de mesure de l'épaisseur de l'interface formée dans le test 3. Résultat de coalescence présenté en fonction de la masse volumique.	144
Figure 5.16 Résultat pour le cas où la taille de P1 est réduite donné en masse volumique.....	146
Figure 5.17 Résultat pour le cas où la taille de P2 est réduite donné en masse volumique.....	146

Liste des tableaux

Tableau 1-1: Les mécanismes de transport possibles supposés par Thümmeler et al [48].....	34
Tableau 3-1: Conditions de séchage des matériaux	51
Tableau 3-2: Profil de température et réglages utilisés pour l'extrusion monovis des mélanges PVDF/PMMA	52
Tableau 3-3 : Paramètres de réglages de l'extrudeuse bivis, cas du mélange ABS/PC 30/70.	53
Tableau 3-4 Paramètres de réglages de l'extrudeuse bivis, cas du mélange ABS/PC 70/30 ...	53
Tableau 3-1 Résultats DSC des mélanges PVDF/PMMA	65
Tableau 3-2 Variation du paramètre d'interaction en fonction de la fraction volumique du PMMA dans le mélange PVDF/PMMA	67
Tableau 3-3 : Pics représentatifs des spectres de PMMA et PVDF [115, 129]	69
Tableau 3-4 : Paramètres d'interaction χ ainsi que les fractions massiques et volumiques apparentes du PC et de l'ABS dans les mélanges ABS/PC (0, 30, 70 et 100%)	79
Tableau 3-5: Pics caractéristiques des mélanges ABS/PC extrudés	83
Tableau 3-6 Pics caractéristiques des mélanges ABS/PC en solution	89
Tableau 3-7: Comparaison des décalages des pics observés sur les mélanges ABS/PC extrudés et en solution	90
Tableau 4-1 : Viscosité des matériaux ($T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\gamma = 0,01\text{s}^{-1}$).....	99
Tableau 4-2: Temps de relaxation des matériaux pour $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$, déformation 0,1%	102
Tableau 4-3 : Résultats des mesures et calculs de tension de surface pour le PVDF et le PMMA à $T = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$	103
Tableau 4-4 Variation des propriétés rhéologiques (η et λ) du PMMA et du PVDF en fonction de la température	105
Tableau 4-5 Résultats des propriétés rhéologiques et de surface optimale pour le système de coalescence.....	115
Tableau 5-1: Rapport des viscosités entre P1 et P2	133
Tableau 5-2: Les différents tests numériques menés en variant les angles de contact.....	136
Tableau 5-3: Les différents tests menés en variant le rapport des viscosités.	141

Introduction générale

Dans cette ère technologique, l'augmentation de la consommation mondiale en énergie, ainsi que celle des cours du pétrole, a fait du recyclage des matières plastiques un sujet plus que jamais d'actualité. En particulier, la consommation des plastiques issus des déchets des équipements électriques et électroniques (DEEE), ne fait qu'augmenter. Les DEEE ménagers, par exemple, sont composés en moyenne de 18% de matériaux plastiques, ce qui représente un gisement de plus de 78 000 tonnes de plastiques en France en 2014.

Aujourd'hui, dans le cadre des stratégies mises en place pour la gestion des déchets, la maîtrise des flux DEEE se positionne comme un élément essentiel et crucial, à côté de la gestion d'autres flux de déchets tels que les déchets ménagers résiduels (matières mixtes), les matières recyclables et les déchets dangereux. Cela s'explique entre autres par la nature même des DEEE considérée souvent comme partiellement dangereuse (teneur en métaux lourds, biphénylespolychlorés, ignifugeants bromés, additifs et autres matières dangereuses), mais aussi à leur teneur en matériaux précieux (cuivre, métaux rares, etc.) qui fait des DEEE de véritables « mines urbaines » à exploiter. Fort de ce constat, les DEEE sont considérés comme sources de matériaux attractifs susceptibles de répondre aux problèmes de raréfaction et d'épuisement des ressources naturelles. Il apparaît donc que leur recyclage et association à d'autres matériaux est essentielle pour le développement de nouveaux mélanges de matériaux avec une synergie de performance.

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse qui traite de l'étude de la miscibilité des mélanges des polymères en vue du recyclage des DEEE par roto moulage. Cette étude fait partie d'un projet de recherche piloté par la chaire « Mines Urbaines » et portant sur le recyclage des DEEE. En effet, souhaitant développer de nouvelles filières de recyclage issues des DEEE, l'entreprise Écosystèmes a fondé la chaire de recherche et d'enseignement Mines urbaines, en partenariat avec la fondation Paris Tech et trois grandes écoles: Arts et Métiers, Chimie Paris Tech et Mines Paris Tech. La chaire est financée dans le cadre d'un mécénat, avec l'appui de la Fondation Paris Tech. L'objectif de la chaire Mines urbaines est d'optimiser le recyclage des plastiques issus des DEEE et de créer de nouvelles filières de matériaux plastiques secondaires de qualité en favorisant la maîtrise du devenir de la fraction plastique en encourageant le développement d'unités de tri. Ce dernier (le tri), comme tout autre processus industriel, présente des limites, et ne permet pas d'assurer une séparation idéale des fractions et l'obtention d'un polymère 100 % pur exempt d'impuretés. Par ailleurs, le tri est une opération fastidieuse,

complexe et coûteuse en termes de temps de travail, ce qui pourrait faire perdre finalement tout le gain et bénéfice du recyclage. De l'autre côté, passé l'étape du tri, on peut être heurté au problème de coexistence de fractions polymères minoritaires et majoritaires dans le même flux. Le processus de recyclage se trouve dans ce cas-là confronté au problème de compatibilité de ces différentes fractions polymères à recycler et la question est de savoir si le mélange final est compatible.

Dans sa définition, la compatibilité est une appréciation globale des performances macroscopiques du mélange. Cette notion est tributaire de plusieurs caractéristiques telles que l'adhésion et la miscibilité entre les phases, la morphologie du mélange, la masse moléculaire des composants et la température. En particulier, la miscibilité joue un rôle majeur dans le conditionnement des propriétés et microstructure finales des mélanges polymériques. Par ailleurs, la formation d'un mélange intime au niveau moléculaire dit miscible, n'est pas toujours évidente et nécessite une bonne dispersion des différentes phases qui le constituent.

Dans une perspective de recycler les polymères DEEE par mélange à l'aide d'un procédé de mise en forme simple comme le rotomoulage, nous nous sommes intéressés, dans ce présent travail, aux phénomènes physiques se produisant à l'échelle des grains et ce par l'exploration de la piste de la coalescence des grains de polymères. Sur le choix du procédé par rotomoulage, celui-ci présente, outre sa simplicité, beaucoup d'avantages, comme les faibles coûts de production et la fabrication de pièces exemptes de contraintes résiduelle. Cependant, la mise en forme des pièces par ce procédé, sous-entend la transformation des poudres de polymère en polymère fondu via des phénomènes de coalescence et densification des grains. A ce jour, les recherches effectuées sur ce sujet, ont étudié les phénomènes physiques impliqués dans la fabrication d'une pièce roto moulée avec un seul matériau. Dans le cas du présent travail, le projet de recycler deux polymères par procédé de roto moulage implique l'investigation du mécanisme de coalescence se produisant entre deux matériaux différents, ce qui représente en soit l'originalité de notre travail.

De ces problématiques, s'est vue dégagée la présente thèse qui sera articulée autour de différents axe :

- La caractérisation des différents lots DEEE de l'entreprise Ecosystème et identification des fractions polymères majoritaires et minoritaires.
- L'élaboration des mélanges à partir de fractions minoritaires et majoritaires identifiés dans les flux pour l'étude de leurs miscibilités.

- L'étude de la coalescence entre ces différentes fractions polymères dans le but de déterminer les couples de polymères envisageables d'être recyclés par rotomoulage.

Pour mener à bien ces objectifs, ce manuscrit a suivi une démarche scientifique articulée autour de cinq chapitres.

Dans le premier chapitre « Étude bibliographique », nous avons passé en revue quelques généralités sur les DEEE et les techniques de recyclage avant de s'atteler aux aspects plus scientifiques relatives à la théorie de la thermodynamique des mélanges et la miscibilité des mélanges des polymères. Nous avons également abordé le phénomène de la coalescence et les principaux travaux de la littérature dans ce domaine.

Le second chapitre « Matériaux et méthodes » présente en premier, les résultats d'identification des fractions polymères majoritaires et minoritaires présentes dans les différents flux DEEE d'Ecosystèmes. La deuxième partie, décrit les différents matériaux retenus pour la suite de l'étude, ainsi que les méthodes d'essais et procédés de mise en œuvre, mis à contribution pour l'élaboration des mélanges et leur caractérisation.

Les résultats de caractérisation ont fait l'objet du troisième chapitre, qui est consacré à l'étude de la miscibilité des mélanges PVDF/PMMA et ABS/PC. Ce travail a été effectué en confrontant plusieurs approches ; thermodynamique, physico-chimique et rhéologique. Le but de cette partie est de déterminer la proportion optimale de chaque polymère dans le mélange pour atteindre une meilleure miscibilité.

Le quatrième chapitre porte sur la modélisation de la coalescence des grains de polymères différents. À l'heure actuelle, les travaux rencontrés dans la littérature se sont focalisés sur l'étude de la coalescence entre des grains issus du même matériau. Au cours de ce chapitre, nous avons proposé un modèle de coalescence généralisé développé dans le cas de deux matériaux, à partir d'un modèle existant dans la littérature pour un seul matériau, en prenant en considération tous les paramètres qui contrôlent le phénomène. Nous verrons également l'influence de la miscibilité entre deux polymères sur leur coalescence.

Le cinquième et dernier chapitre présente une ébauche de la simulation numérique du phénomène de la coalescence dans les cas des polymères miscibles et partiellement miscibles. Nous allons à travers les outils numériques tenter d'apporter des compléments à l'étude expérimentale du chapitre précédent.

Le manuscrit se clôture avec une conclusion générale qui ouvre sur des perspectives pour la poursuite des travaux sur les plans scientifique et industriel.

Les résultats de ce présent travail ont fait l'objet de deux publications dans des revues internationales avec comité de lecture et trois communications listées ci-dessous :

[1] Aid, S., Eddhahak, A., Ortega, Z., Froelich, D., &Tcharkhtchi, A. (2017). *Experimental study of the miscibility of ABS/PC polymer blends and investigation of the processing effect*. Journal of Applied Polymer Science, 134(25).

[2] Aid S, Eddhahak A, Ortega Z, Froelich D, Tchakhtchi A. (2017). *Predictive coalescence modeling of particles from different polymers: application to PVDF and PMMA pair*. J Mater Sci, 52: 11725

[3] Aid, S., Eddhahak, A., Ortega, Z., Froelich, D., &Tcharkhtchi. *Study of the miscibility of the ABS/PC Blend*, SMST2 2017, Las Palmas, Gran Canaria, Espagne, Juillet 2017.

[4] Aid, S., Eddhahak, A., Ortega, Z., Froelich, D., &Tcharkhtchi. *Modelling and simulation of the coalescence of two different polymer grain*, ICCPE 2017, Rome, Italie, Juin 2017.

[5] Aid, S., Eddhahak, A., Ortega, Z., Froelich, D., &Tcharkhtchi, A. *Experimental study of the coalescence of two different polymer particles*, JSFM 2016, Paris, France, Novembre 2016

Chapitre 1 Étude bibliographique

Introduction.....	16
1.1 Recyclage des DEEE	17
1.1.1 Les DEEE	17
1.1.2 Aspects réglementaires	18
1.1.1 Techniques de recyclage	18
1.2 Thermodynamique des mélanges de polymères	20
1.2.1 Généralités.....	20
1.2.2 Miscibilité des mélanges de polymères- Théorie de Flory-Huggins.....	21
1.2.3 Séparation de phase dans les mélanges de polymères.....	25
1.2.4 Méthodes courantes d’analyses de la miscibilité des mélanges de polymères...	26
1.2.5 Microstructure et morphologie des mélanges de polymères	29
1.3 Coalescence des grains de polymères.....	32
1.3.1 Coalescence- Généralités	32
1.3.2 Mécanismes importants de la coalescence	33
1.3.3 De la coalescence au rotomoulage	35
1.1.3 Modélisation du phénomène de coalescence (Modèles existants)	39
Conclusion.....	42

Introduction

Le recyclage des "Déchets" polymères issus des "Equipements Electriques et Electroniques" appelés DEEE est un enjeu sociétal et environnemental important qui suscite depuis quelques années de plus en plus de l'intérêt. En effet, une hausse significative du nombre d'unités (+11,4 %) et du tonnage d'EEE mis sur le marché (+7,1 % par rapport à 2014) a été constatée en 2015, d'après les données du registre DEEE en France [1]. La concrétisation des objectifs du recyclage des DEEE passe sans conteste par une connaissance fine, entre autres, des propriétés des matériaux mis en jeu en vue de leur recyclage. Jusqu'à présent, la voie de recyclage des plastiques la plus communément utilisée est le recyclage par tri. Toutefois, dans notre cas, dans le but de récupérer les fractions minoritaires qui ne sont pas récupérables par tri d'une part et la réduction des coûts d'autre part, la voie de recyclage choisie est l'élaboration des mélanges de polymères dans le but d'obtenir de nouveaux matériaux avec des compromis de propriétés avantageux pour l'application recherchée.

Dans ce contexte, cette étude bibliographique a essentiellement pour objectif de présenter aux lecteurs l'état de l'art des problématiques essentielles auxquelles pourrait se heurter un processus de recyclage des polymères DEEE. En particulier, il sera abordé le problème de compatibilité et de miscibilité des mélanges de polymères, le phénomène de coalescence des grains de polymères en utilisant une approche multi échelle expérimentale mise en évidence au cours de cette étude. Ainsi, nous avons abordé le problème en partant de l'échelle moléculaire des polymères à travers l'étude de leur miscibilité, à l'échelle microscopique particulière des grains à travers l'étude de leur coalescence pour aboutir finalement à l'échelle macroscopique des corps d'épreuve en vue de l'étude de leurs différentes propriétés.

Ce chapitre est scindé en trois parties. En premier lieu, nous aborderons quelques généralités sur les DEEE et les techniques les plus utilisées pour leur recyclage. Ensuite, nous nous attèlerons à la thermodynamique des mélanges et les notions de miscibilité des polymères. Enfin, nous nous attarderons sur le phénomène de coalescence des grains de polymères et présenterons les différentes approches de modélisation qui ont été avancées dans la littérature pour leur prédiction.

1.1 Recyclage des DEEE

Le recyclage est un domaine d'étude qui connaît de plus en plus d'émancipation et attire un grand nombre d'industriels et de chercheurs de tous les domaines. Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéressons à mettre en place différentes approches et techniques de caractérisation et de prédiction qui permettraient en perspective de promouvoir le recyclage des matières plastiques et plus précisément les déchets issus des équipements électriques et électroniques connus sous le nom des DEEE.

1.1.1 Les DEEE

D'après l'ADEME, un équipement électrique et électronique (EEE) est un équipement qui fonctionne grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique, ou un équipement de production, de transfert ou de mesure de ces courants et champs, conçu pour être utilisé à une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1 500 volts en courant continu [2]. On peut en déduire que cette définition regroupe donc un grand nombre d'appareils avec des dimensions et poids très variés : machine à laver, téléphone portable, télévision, perceuse, distributeur automatique, thermomètre électronique, lampe, outil d'analyse, etc. Les DEEE sont composés de verre, de matières plastiques, de métaux et d'autres substances tels que les métaux lourds et les ignifugeants [3–8], qui peuvent constituer une menace pour la santé humaine et l'environnement. En effet, les "DEEE" contiennent des substances dangereuses telles que les PCB (polychlorobiphényle), le cadmium et le mercure [4]. Plus généralement, lorsqu'ils sont déchargés, les polymères peuvent présenter un risque pour l'environnement en raison de leur processus de dégradation très long et la présence de certains additifs comme les retardateurs de flamme (RF). Actuellement, on peut constater une augmentation de la consommation d'équipements électriques et électroniques (EEE), qui est souvent le résultat du progrès technologique et d'un modèle de consommation visant l'acquisition de nouveaux produits et leur remplacement rapide. Ceci, à son tour, conduit à la génération accélérée des déchets d'équipements électriques et électroniques [5]. La production mondiale des DEEE a été estimée à environ 20 à 50 Mt par an, constituant 1 à 3 % des déchets municipaux [9]. Les pays de l'UE ont généré environ 9,6 Mt de DEEE. Le dépôt de DEEE qui en résulte a augmenté d'environ 8,5 Mt en 2005 à 10,5 Mt en 2014 [4].

1.1.2 Aspects réglementaires

Certains pays possèdent des législations en matière de gestion des DEEE. En Europe, par exemple, il existe deux directives: 2002/95/CE et 2002/96 /CE [3, 5, 10–12]. La directive 2002/95/CE (RoHS) entrée en vigueur en 2005, restreint l'utilisation de cadmium, de mercure, de chrome hexavalent, de plomb, le biphényle poly bromé et le diphényle poly bromé Éthers dans les EEE (Union européenne 2003a) tandis que la directive 2002/96/CE couvre 10 catégories d'équipements électriques et électroniques et se concentre sur la gestion des DEEE par voie de réutilisation, de recyclage et d'autres formes de récupération selon la hiérarchie des déchets (Union 2003b) [12].

L'Union européenne a développé la législation RoHS pour la restriction de l'utilisation de certaines substances dangereuses. La directive vise à inciter les producteurs à prendre l'initiative d'améliorer la conception de leurs produits et de les rendre plus faciles à recycler [9], notamment dans le cas des mélanges de polymères très complexes qui sont difficiles à récupérer et à séparer. L'objectif étant de promouvoir les réflexions en matière d'écoconception, de préserver des ressources matérielles et énergétiques tout en préservant les qualités fonctionnelles du produit. Les deux directives ont été conçues pour que les fabricants évaluent l'impact environnemental de leurs produits sur leur cycle de vie et d'assurer leur élimination après leur fin de vie par la responsabilité partagée du producteur [11]. Dix ans après, la première version de la directive européenne DEEE a été révisée et décrétée en 2012/19 / UE. La cible de collecte initialement fixée s'est avérée trop faible, en particulier dans les pays à grande consommation et production de déchets. Avec la version révisée, l'amendement est plus différencié.

Par exemple, comme dans de nombreux autres pays européens, la collecte norvégienne des DEEE est presque entièrement guidée par le concept de responsabilité élargie des producteurs ou « Entendent Producer Responsibility (EPR) » qui exige que les producteurs soient responsables de leurs produits en fin de vie [13]. L'EPR est mis en œuvre par un grand nombre de sociétés approuvées par le gouvernement pour la reprise, et traitement des DEEE [6].

1.1.3 Techniques de recyclage

Face au contexte réglementaire environnemental et énergétique restrictif, la production croissante des DEEE au cours des dernières années a poussé les producteurs et concepteurs à mettre l'accent sur les procédés de traitement des DEEE par le biais du recyclage. Cela apporte des avantages économiques mais aussi environnementaux et sociétaux car en l'absence même

de la récupération matérielle de ces matériaux, la récupération d'énergie dans le cadre d'un processus d'incinération bien contrôlé permet de récupérer une bonne partie de l'énergie consommée pour la production de ces produits [6].

Le processus de recyclage des DEEE débute généralement par sa collecte et son tri ultérieur en plusieurs composants, tels que les métaux ferreux et non ferreux ainsi que les polymères [5, 14]. Le matériau est alors placé dans des concasseurs compacts. Les résidus des métaux ferreux sont généralement envoyés aux aciéries, le cuivre et l'aluminium aux usines de fonderies, tandis que les polymères sont recyclés dans les usines de recyclage de ces derniers. Les autres composants dangereux et non recyclés sont envoyés à l'élimination par incinération, mis en décharge pour traitement des déchets dangereux [3].

Le recyclage des polymères des DEEE est un processus complexe car les DEEE avec une teneur moyenne en polymère d'environ 30 % en poids, contiennent environ 15 types différents de polymères [8, 15, 16], dont principalement l'acrylonirile-butadiène-styrène (ABS), le polystyrène choc (High Impact PolyStyrene, HIPS), le polypropylène (PP) et le polystyrène (PS) [4, 5, 7, 8]. Il est également fréquent de trouver des retardateurs de flamme bromés (RFBF) comme le bi phényle polybromé (PBB) et les éthers diphényles polybromés (PBDE). S'ils sont mal éliminés, ces ignifuges peuvent présenter une menace pour la santé humaine et pour l'environnement. Les méthodes de recyclage des matières plastiques les plus courantes sont l'incinération et le recyclage mécanique. La première technique permet la production d'énergie mais a l'inconvénient d'émettre des substances toxiques et nécessite donc un équipement approprié pour leur traitement [16] tandis que le recyclage mécanique permet la séparation des déchets plastiques qui peuvent être réutilisés et réinsérés dans la chaîne de production [17]. Selon Makenji *et al* [18], le recyclage mécanique des plastiques réduit la consommation d'énergie d'environ 80 % par rapport à la production de polymères vierges.

Un défi majeur pour le recyclage mécanique réside dans la nécessité de bien séparer les déchets plastiques afin d'obtenir un degré élevé de pureté. En général, le recyclage mécanique comprend plusieurs étapes allant de la séparation, le broyage, le lavage, le séchage, l'extrusion à la granulation (Figure 1.1).

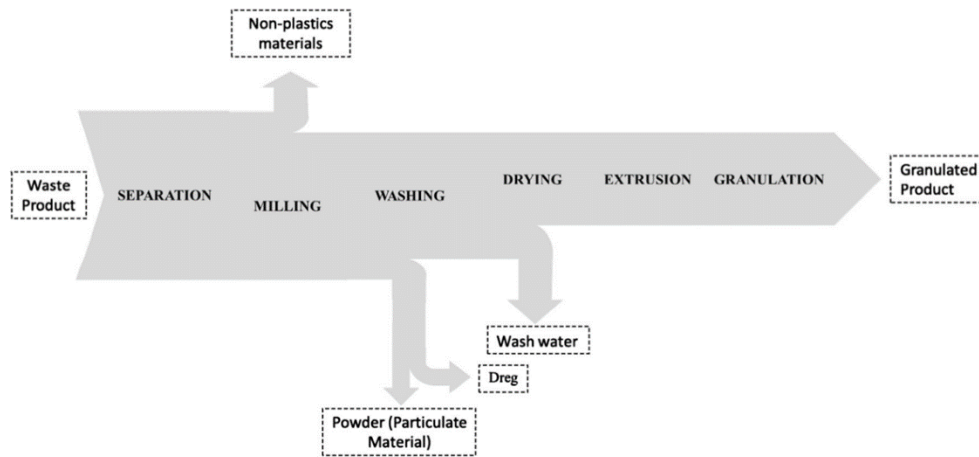


Figure 1.1: Recyclage mécanique des plastiques [5]

Toutefois, l'un des problèmes de recyclage est lié à l'incompatibilité des différents polymères mis en jeu. En effet, les polymères recyclés seront mélangés avec d'autres polymères et la question est de savoir si le mélange est compatible. Par ailleurs, dans une démarche d'éco conception visant à réutiliser les polymères recyclés avec le moindre coût, d'une part et étant donné, d'autre part, que certaines fractions des polymères ne peuvent pas facilement être dissociées du polymère majoritaire, le recyclage des mélanges des polymères sans tri serait avantageux. Ainsi, une investigation des propriétés des mélanges des polymères est nécessaire pour faciliter le développement de nouveaux polymères tout en s'assurant que leurs performances répondent bien aux exigences des cahiers de charges. La thermodynamique des mélanges des polymères constitue une voie exploratoire pour l'étude de ces propriétés et pourrait dans certains cas constituer un outil d'aide à la décision pour la conception de nouveaux mélanges compatibles.

Dans la partie qui suit, nous allons rappeler les notions principales de la thermodynamique des mélanges de polymères et présenterons quelques outils rapides pour la prédiction de la miscibilité des mélanges.

1.2 Thermodynamique des mélanges de polymères

1.2.1 Généralités

Le mélange de deux polymères (Blend) est obtenu par l'association de deux ou plusieurs matériaux de propriétés physiques et chimiques différentes. Très souvent, cette association aboutit à la formation d'une morphologie à phases séparées et d'une incompatibilité marquée, tant à l'état de solution où à l'état solide [19]. Dans sa définition, la compatibilité est une

appréciation globale des performances effectives et macroscopiques du mélange. Cette notion est tributaire de plusieurs caractéristiques telles que l'adhésion et la miscibilité entre les phases, la morphologie du mélange, la masse moléculaire des composants et la température.

La miscibilité est liée aux forces dispersives de Van der Waals, aux interactions dipôle/dipôle, dipôle/molécules polarisables et aux forces spécifiques telles que les liaisons hydrogènes et les liaisons ioniques [20]. Elle représente le paramètre le plus important pour assurer une bonne compatibilité du mélange et traduit en quelque sorte le potentiel d'affinité et d'interpénétration des chaînes macromoléculaires au niveau microscopique.

Par ailleurs, la thermodynamique des mélanges nous permet de prévoir si un mélange de composition fixée peut ou non être miscible à une température donnée. En effet, selon la température et la composition des mélanges, la miscibilité peut être totale, partielle ou nulle et l'on est généralement amené à construire des diagrammes de phases qui sont basés sur l'étude expérimentale des mélanges.

Sur la morphologie, des études [21] ont montré que lorsque les particules de la phase dispersée sont de plus en plus fines, les polymères dans le mélange auront une meilleure compatibilité. Cela s'explique par l'accroissement de la surface de contact entre les deux phases ce qui augmente ainsi les forces d'adhésion et les transferts des propriétés désirées.

1.2.2 Miscibilité des mélanges de polymères- Théorie de Flory-Huggins

Dans le cas de polymères, la miscibilité des différents constituants peut être vérifiée en se basant sur la thermodynamique des mélanges par le calcul de l'enthalpie libre de mélange ΔG donnée par :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.1)$$

Où ΔG représente l'énergie libre du mélange, ΔH l'enthalpie liée aux interactions, ΔS l'entropie du mélange liée aux conformations et au désordre et T la température.

D'après les principes de la thermodynamique, la valeur de ΔG peut nous renseigner sur la stabilité d'un mélange homogène. Si $\Delta G < 0$, le mélange est stable; c'est une condition nécessaire mais pas suffisante pour assurer la miscibilité du mélange (nous verrons pourquoi dans la partie séparation de phases). Notons que cette condition ($\Delta G < 0$) est rarement satisfaite

car la majorité des mélanges de polymères sont immiscibles. Des exceptions peuvent être croisées lorsqu'il existe des interactions préférentielles entre les polymères mélangés ce qui favorise la dispersion de l'un dans l'autre. Ainsi, dans les autres cas il faut essayer de rendre ΔG aussi faible que possible, voire négative, ce qui est difficile, car ΔG est liée à la structure chimique, et que les polymères distincts ont plus souvent tendance à se repousser qu'à s'attirer.

Par rapport à un volume de référence, plus les molécules sont petites, plus le nombre d'arrangements possibles est grand et plus ΔS est élevé. D'autre part, plus la longueur des chaînes est grande, plus ΔS est faible et plus la possibilité d'avoir $\Delta G < 0$ est minime. On trouve donc ici l'explication thermodynamique aux problèmes d'immiscibilité de nombreux polymères.

Pour calculer ΔG en fonction de la composition, on peut s'appuyer sur le modèle de réseau de Flory-Huggins souvent utilisé pour expliquer les phénomènes de dispersion dans les mélanges de polymères en solution (polymère /solvant) mais appliqué également pour les différents mélanges comme les mélanges polymère/polymère. Ce modèle permet d'exprimer ΔG , ΔS et ΔH d'une manière plus tangible. Si on se réfère à l'expression de ΔG ((1.1) on voit bien qu'on a intérêt à avoir un fort ΔS pour avoir $\Delta G < 0$. ΔS étant lié au désordre dans le mélange considéré, on peut le calculer à partir du nombre possible d'arrangements dans ce mélange.

La théorie de Flory-Huggins suppose que les chaînes sont isomoléculaires, idéales, que les masses molaires des deux composants sont comparables et les fluctuations de concentrations négligeables et que le système est incompressible.

On considère un mélange de N_1 et N_2 molécules distribuées sur un réseau contenant

$N_0 = N_1 + N_2$ sites, avec une molécule par site dont le volume total est la somme des deux volumes des deux composants à l'état pur. On définit alors le paramètre Ω comme étant le nombre d'arrangements différents des molécules sur le réseau :

$$\Omega = \frac{(N_1 + N_2)!}{N_1! N_2!} \quad (1.2)$$

L'entropie totale du mélange est ensuite calculée à partir de la loi de Boltzmann :

$$\Delta S_m^{N_0} = k \ln \Omega \quad (1.3)$$

Où k est la constante de Boltzmann et vaut $1,38064852 \times 10^{-23} \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$.

En se servant ensuite de l'approximation de Stirling : $\ln(N!) \approx N \ln(N) - N$, d'une part et en raisonnant en moles en faisant apparaître la constante des gaz parfaits R d'autre part, l'équation (1.3) devient :

$$\Delta S_m^{N_0} = -R(n_1 \ln \varphi_1 + n_2 \ln \varphi_2) \quad (1.4)$$

Avec $n_i = \frac{N_i}{N_A}$ où N_A est le nombre d'Avogadro, R est la constante des gaz parfaits et égale à $8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $\varphi_i = \frac{n_i}{(n_1+n_2)}$ la fraction volumique de la molécule i . Le changement d'entropie par mole de sites est donc :

$$\Delta S_m = -R(\varphi_1 \ln \varphi_1 + \varphi_2 \ln \varphi_2) \quad (1.5)$$

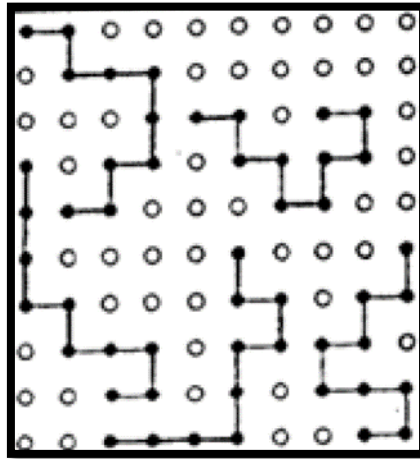


Figure.1.2: Exemple d'une représentation schématique du nombre possible d'arrangements [22]

Au sein d'un mélange binaire entre un solvant et un polymère, il existe plusieurs types de contacts: liaisons entre segments du polymère (1,1), liaisons entre les molécules du solvant (2,2) et les liaisons entre segment polymère et les molécules (1,2). La création de ces nouvelles liaisons (1,2) implique la dissociation des liaisons (1,1) et (2,2). L'enthalpie de formation de la liaison (1,2) Δw_{12} est exprimée par :

$$\Delta w_{12} = \frac{1}{2} (w_{11} + w_{22}) - w_{12} \quad (1.6)$$

Et le changement d'enthalpie total du aux interactions binaires est :

$$\Delta H_m^{N_0} = \Delta w_{12} \varepsilon_{12} \quad (1.7)$$

Où ε_{12} est le nombre total de liaisons binaires (1, 2) dans le mélange. Pour un réseau contenant N_0 sites et un nombre de coordination, z , le nombre total de liaisons (1, 2) est donné par :

$\varepsilon_{12} = N_0 z \varphi_1 \varphi_2$. L'équation (1.7) devient donc :

$$\Delta H_m^{N_0} = N_0 \Delta w_{12} z \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.8)$$

On définit alors χ_{12} comme étant le paramètre d'interaction de Flory- Huggins qui caractérise l'interaction entre les composants 1 et 2 et qui est défini par :

$$kT \chi_{12} = z \Delta w_{12} \quad (1.9)$$

si on remplace (1.9) dans (1.8) on retrouve l'expression suivante:

$$\Delta H_m^{N_0} = N_0 kT \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.10)$$

Ou bien par mole de sites:

$$\Delta H_m = RT \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \quad (1.11)$$

L'enthalpie libre du mélange par site en tenant compte de l'entropie et de l'enthalpie exprimée ci-dessus peut donc s'écrire pour un mélange polymère/polymère:

$$\Delta G = RT \left(\frac{\varphi_1}{X_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{X_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (1.12)$$

Avec X_1 et X_2 les degrés de polymérisation du polymère 1 et 2 respectivement.

Ainsi, pour avoir une enthalpie libre négative, il faut que le paramètre d'interaction de Flory soit négatif ou très faible. L'estimation de χ_{12} permet alors d'avoir une idée sur l'affinité entre les deux polymères présents dans un mélange: des interactions faibles entraînent une augmentation de χ_{12} . A l'inverse, χ_{12} faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité [23].

1.2.3 Séparation de phase dans les mélanges de polymères

A l'équilibre, l'énergie totale du système atteint un minimum. A partir de l'équation (1.12), nous pouvons établir si le mélange de composition φ est stable par rapport à une séparation en deux phases de compositions φ_+ et φ_- différentes. Ceci nécessite la connaissance de $\Delta G_m(\varphi)$. Dans le cas où les potentiels chimiques μ_1 et μ_2 des deux composants 1 et 2 respectivement, sont égaux pour les compositions φ_+ et φ_- , la séparation de phase devient donc favorable [23].

$$\mu_1(T, \varphi_+) = \mu_1(T, \varphi_-) \text{ et } \mu_2(T, \varphi_+) = \mu_2(T, \varphi_-) \quad (1.13)$$

Le potentiel chimique μ_i d'un constituant i est, par définition, la variation de l'énergie libre $\Delta G_{mél}$ du mélange résultant de l'introduction d'un nombre N de moles de i .

En se servant du potentiel d'échange : $\mu(T, \varphi) = \left(\frac{\partial \Delta G_{mél}}{\partial \varphi} \right)$, l'équation (1.13) devient :

$$\begin{aligned} \mu(T, \varphi_+) &= \mu(T, \varphi_-) \\ \pi(T, \varphi_+) &= \pi(T, \varphi_-) \end{aligned} \quad (1.14)$$

avec : $\pi(T, \varphi) = \varphi \mu(T, \varphi) - \Delta G_m(T, \varphi)$, le critère de miscibilité devient alors :

$$\frac{\partial^2 \Delta G}{\partial \varphi^2} = \frac{\partial \mu}{\partial \varphi} > 0, \text{ pour tout } \varphi \quad (1.15)$$

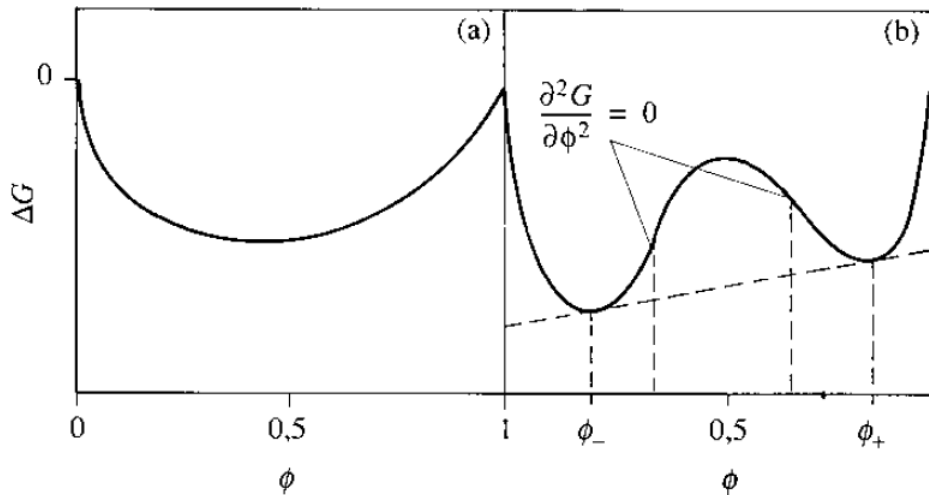


Figure.1.3 Illustration de la variation de ΔG_m en fonction de ϕ : (a) miscibilité pour tout ϕ , (b) immiscibilité pour $\phi_- \leq \phi \leq \phi_+$ [23]

D'après la Figure.1.3 (a), la courbe de $\Delta G_m(\phi)$ montre une courbure positive partout, et les conditions donc de l'équation 14 ne peuvent être remplies. Comme on peut le constater sur la Figure.1.3 (b), pour ϕ compris entre 0 et ϕ_- et ϕ_+ et 1 le mélange reste stable. Par contre, entre ϕ_+ et ϕ_- les courbes prennent deux minima et un maximum synonyme que l'état thermodynamiquement stable est représenté par une séparation en deux phases, bien que $\Delta G_m(\phi) < 0$ (comme déjà souligné dans le paragraphe précédent)[23].

1.1.4 Méthodes courantes d'analyses de la miscibilité des mélanges de polymères

Outre l'approche thermodynamique qui n'est pas toujours simple à mettre en œuvre, il existe d'autres techniques pour évaluer d'une façon plus simple la miscibilité des mélanges par voie expérimentale [24].

Un critère simple est la transparence, même si un manque de transparence ne soit un critère positif d'incompatibilité que dans les cas des polymères amorphes purs, étant donné que la diffusion de la lumière nécessite la présence de matériaux qui diffusent avec une taille au moins du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de la lumière mais également des indices de réfraction différents entre les deux phases [23].

Pour les mélanges amorphes, la méthode la plus utilisée dans la littérature est la méthode de transition vitreuse (T_g). Son principe est basé sur le constat qu'un mélange miscible est

caractérisé par la présence d'une T_g unique, tandis qu'un mélange immiscible peut afficher différentes valeurs de T_g caractéristiques des différents constituants qui le composent.

Pour les mélanges où l'un des composants est un polymère semi cristallin, l'analyse de la diminution du point de fusion (T_f) est une méthode aussi utilisée pour l'étude de la miscibilité entre les deux polymères. En effet, un polymère va voir son potentiel chimique baisser au sein du mélange miscible comparé à l'état initial ou pur. La température à laquelle les cristaux vont être en équilibre avec la phase amorphe va baisser et donc la température de fusion va baisser également [24].

Les techniques de spectroscopie UV, NMR et IR peuvent aider dans l'évaluation de la miscibilité des mélanges quand les interactions conduisent à des changements dans les propriétés des matériaux. Elles permettent d'avoir des informations qualitatives sur des interactions chimiques spécifiques, par exemple les liaisons hydrogènes.

L'analyse du comportement rhéologique des polymères à l'état fondu, en particulier par la méthode Cole-Cole basée sur la théorie de la diélectrique [35] permet de vérifier la miscibilité des mélanges [25–33]. La représentation Cole-Cole montre la variation de la partie réelle η' et de la partie imaginaire η'' de la viscosité complexe η^* au cours de l'essai. Si l'allure est semi-circulaire, le mélange des polymères est qualifié d'homogène [31]. Sur la base du modèle de Zener paramétrique, cette représentation peut être écrite de la manière suivante d'après Jonscher *et al* [31] et Petravic *et al* [32] :

$$\eta(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (1.16)$$

Où η_s correspond la viscosité à l'état solide (viscosité infinie), η_0 est la viscosité à l'état fondu (viscosité minimum) ; ω est la fréquence angulaire ($\omega = 2\pi f$) ; f est la fréquence ; τ est le temps de relaxation et α est une constante.

A partir de l'équation (1.16), les parties réelle $\eta'(\omega)$ et imaginaire $\eta''(\omega)$ peuvent être exprimées de la façon suivante [32] :

$$\eta'(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left[1 - \frac{\sinh[(1 - \alpha) \ln(\omega\tau)]}{\cosh[(1 - \alpha) \ln(\omega\tau)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right) (1 - \alpha)\pi\right]} \right] \quad (1.17)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left[1 - \frac{\sin[(1/2) (1 - \alpha)\pi]}{\cosh[(1 - \alpha) \ln(\omega\tau)] + \cos[(1/2) (1 - \alpha)\pi]} \right] \quad (1.18)$$

Ces deux équations permettent d'établir l'équation de η'' en fonction de η' [33] pour tracer le diagramme Cole-Cole :

$$\eta''(\eta') = -\frac{\eta_0 - \eta_s}{2 \tan[(1 - \alpha)\pi/2]} + \sqrt{(\eta' - \eta_s)(\eta_0 - \eta') + \frac{(\eta_0 - \eta_s)^2}{4 \tan^2[(1 - \alpha)\pi/2]}} \quad (1.19)$$

Par exemple, les recherches de Kwag *et al* [26, 30, 34] ont étudié la rhéologie des mélanges à base de polyéthylène, éthylène, et polyoléfines à l'état fondu en appliquant la méthode Cole-Cole afin d'apprécier leurs miscibilités. Ils ont confirmé que dans le cas des mélanges miscibles, la courbe donnant η'' en fonction de η' a la forme d'un segment circulaire et que dans le cas des mélanges immiscibles, la courbe affichait une autre tendance. Ajji *et al* [27] ont utilisé cette méthode pour étudier la miscibilité des mélanges PS/PVME à différentes températures. Ils ont déduit la température à laquelle le mélange PS/PVME connaît une séparation de phase à partir de la formation d'un deuxième pic dans la courbe Cole-Cole. Les auteurs ont confirmé que la méthode Cole-Cole est un bon outil pour étudier la miscibilité d'un mélange et la séparation de phases. La même procédure a été adoptée dans les travaux de Cho *et al* [28] et Joshi *et al* [29] qui ont également abouti à la même conclusion tout en soulignant que cette méthode reste néanmoins un outil complémentaire qui doit être confronté à d'autres résultats afin de valider la miscibilité d'un mélange de polymères.

Outre ces différentes techniques, on retrouve aussi les observations morphologiques qui sont largement utilisées pour vérifier la miscibilité des différentes phases polymériques. Celles-ci permettent de compléter et d'affirmer les résultats obtenus par les méthodes précédentes [24].

1.2.4 Microstructure et morphologie des mélanges de polymères

La notion de morphologie est fondamentale car elle permet de définir les propriétés finales de la structure à l'échelle macroscopique. En effet, la morphologie dépend des conditions de mise en œuvre, en particulier du type d'écoulement et de la viscosité. Dans le cas de mélange de deux polymères, bien qu'il soit difficile de prédire l'évolution de la microstructure, certains paramètres comme le rapport de viscosité, par exemple, peuvent dans certains cas se révéler indicateurs du type de morphologie [23]. Ce rapport est défini par $\lambda = \frac{\eta_1}{\eta_2}$ où η_1 et η_2 sont respectivement les viscosités du polymère 1 (phase dispersée) et polymère 2 (matrice) [23]. Plusieurs auteurs ont étudié le rôle du rapport des viscosités des polymères et son lien avec la morphologie du mélange [35–41]. Favis *et al* [39] ont examiné l'effet du rapport de viscosité (noté p) sur la taille de la phase minoritaire pour les mélanges de PP / PC. Les auteurs ont conclu que p a un effet marqué sur la morphologie de la phase dispersée, la taille de la phase augmente d'un facteur de 3 à 4 fois en faisant varier p de 4,5 à 17,3. La réduction de la taille de la phase minoritaire a été obtenue avec $p = 1$, et la taille minimale de particule a été atteinte à $p = 0,15$. Ces résultats indiquent la présence de limites supérieures et inférieures de p au-delà desquelles la déformation de la phase dispersée devient difficile.

Yang *et al* [35] quant à eux ont obtenu la plus petite taille de la phase dispersée pour un rapport de viscosité égale à 1. Les auteurs ont souligné que pour avoir un meilleur mélange, les deux composants doivent avoir des viscosités proches.

Par ailleurs, Heino *et al* [41] ont étudié l'effet du rapport de viscosité et des conditions de traitement sur la morphologie d'un mélange LCP (Polymères à cristaux liquides) / PP en faisant varier le rapport de viscosité de 0,1 à 3,6. Les résultats obtenus ont montré que la formation de la première fibre a été obtenue lorsque le rapport de viscosité était compris entre 0,5 et 1.

Lors de la mise en œuvre du mélange de deux polymères non miscibles, on peut rencontrer plusieurs types de morphologies : une phase continue du polymère majoritaire dans laquelle le polymère minoritaire est dispersé; c'est la morphologie nodulaire. Dans le cas où la fraction du polymère minoritaire augmente, son volume augmente alors jusqu'à la percolation des deux phases et l'obtention d'une morphologie co-continue dans laquelle les nodules de la phase dispersée se rencontrent et forment une phase unique et continue (Figure. 1.4). Deux cas peuvent être rencontrés ; la co-continuité partielle pour laquelle quelques nodules subsistent

malgré l'existence d'une seule phase, et la co-continuité totale où tous les nodules fusionnent avec la phase continue et n'apparaissent plus [26].

La Figure. 1.4 illustre le phénomène d'évolution de la morphologie en fonction de la proportion d'un polymère par rapport à un autre.



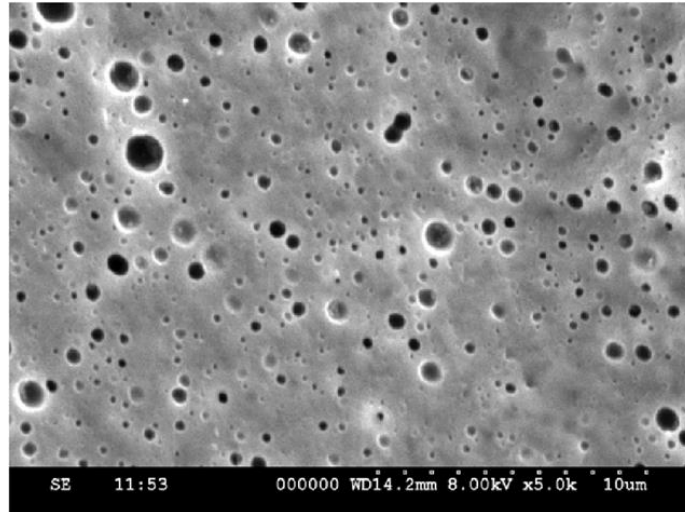
Figure. 1.4: Evolution de la morphologie en fonction de la proportion des phases [26]

La morphologie la plus couramment rencontrée est la morphologie nodulaire ou sphérique qui permet une meilleure tenue à l'impact [42]. Machiels *et al*, distinguent une autre morphologie dite fibrillaire, qui a la capacité d'améliorer les propriétés élastiques [36]. Enfin, Verhoogt *et al*, ont démontré que la forme lamellaire favorise l'effet barrière [43].

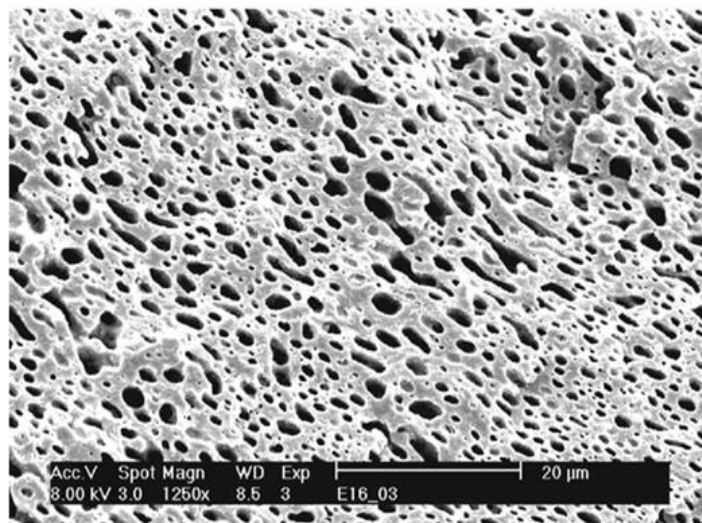
Castro *et al* [44], dans leur étude morphologique et rhéologique d'un mélange de polymères incompatible POE et PVDF-HFP, ont procédé à une extraction sélective de la phase POE à l'aide d'un solvant. Les trous correspondent à la phase POE extraite (Figure 1.5).

Dans le cas du mélange à 10 % de PEO, les auteurs observent l'existence d'une morphologie de nodules dispersés de POE représentés sous forme de trous dans la phase continue (matrice) de PVDF-HFP (Figure 1.5 (a)). Ensuite, dans le cas du mélange à 25 % de POE, la collision et la croissance de la taille de certains nodules donnent ainsi naissance à une structure fine continue (Figure 1.5 (b)). Enfin, pour le dernier cas à 35 % de PEO, les deux phases de la figure précédente, ont percolé et formé une structure continue complète. Nous pouvons donc constater que la morphologie d'un mélange de polymères est tributaire de la miscibilité entre les deux polymères et l'adhérence entre les différentes phases.

(a)



(b)



(c)

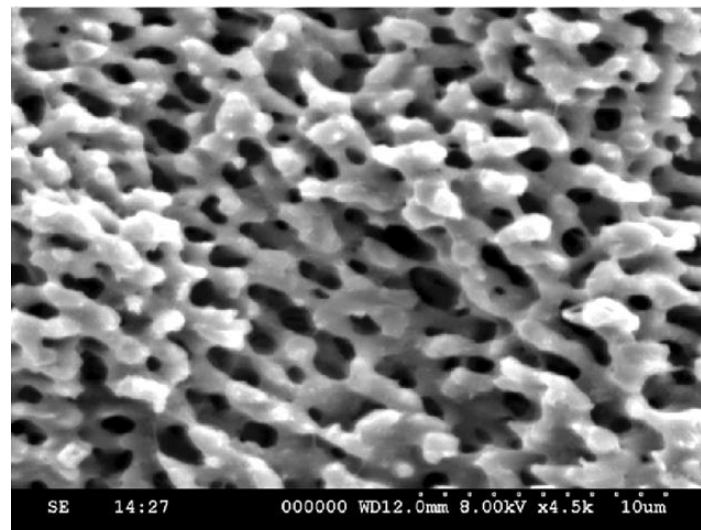


Figure.1.5: Images MEB de la phase PVDF-HFP après extraction du POE dans des mélanges POE/PVDF-HFP :(a) 10 % POE, (b) 25 % POE, (c) 35 % POE [44]

Dans toutes ces études, les auteurs ont expliqué l'évolution de la morphologie du mélange par le gradient de viscosités entre les deux polymères. Le rôle d'autres paramètres comme la tension de surface, le temps de relaxation, la taille des grains sont moins étudiés.

1.3 Coalescence des grains de polymères

1.3.1 Coalescence- Généralités

Le terme coalescence est défini comme étant le phénomène de formation d'un seul grain à partir de la fusion de deux grains en contact sous l'action de la tension de surface à des températures supérieures à leur température de fusion dans le cas des polymères semi cristallins ou leur température de transition vitreuse dans le cas des polymères amorphes [45–47].

Ce phénomène peut être rencontré dans plusieurs domaines, initialement connue dans la métallurgie, les céramiques et l'agglomération des fines minerais [52–55], la coalescence a pris place dans le domaine de l'industrie des polymères comme par exemple le revêtement par poudres, le revêtement par dispersion, le moulage par compression à froid ou encore le rotomoulage [47], [54–55]. La coalescence peut se produire également au niveau des émulsions avec une matrice ayant une morphologie de goutte, pendant l'écoulement ou au repos après l'arrêt du flux [52]. On retrouve même des études sur la coalescence des nano céramiques [53] et des nanoparticules [54].

Comme tout autre phénomène, la coalescence dépend de plusieurs paramètres tels que la température et la taille des particules [50], [59–60], le poids moléculaire des polymères et leur structure [55], la morphologie des poudres [46, 57] et la viscosité [46, 52, 58].

Plusieurs auteurs ont décrit les étapes régissant le déroulement de la coalescence [49], [52–53], [56], [59], [63–65]. En premier lieu, on assiste au rapprochement des gouttelettes dû au mouvement brownien ou à la gravité. A ce stade, les deux particules sont encore disjointes et la température n'a pas encore atteint le point de fusion. Une fois le contact établi et l'écoulement amorcé, les particules se déforment et une interface, appelée le neck, se crée entre les deux particules sous l'action de la tension de surface. Cette interface évolue progressivement pour donner naissance à une interphase. Enfin, à la phase finale, la coalescence est stabilisée et une seule goutte est obtenue. La Figure. 1.6 montre l'évolution de la coalescence de deux grains de polymères au cours du temps.

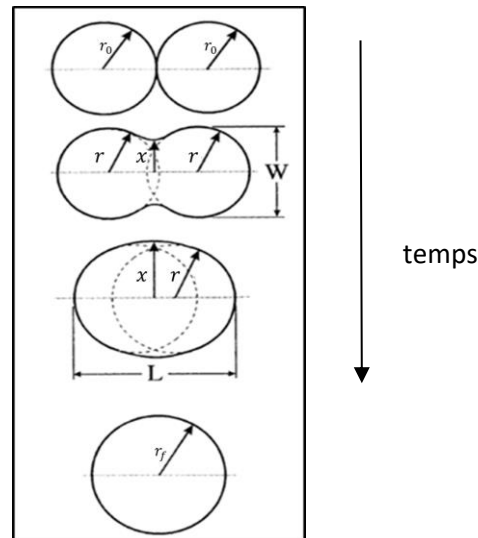


Figure. 1.6 : Etapes de coalescence de deux grains de polymère [46]

1.3.2 Mécanismes importants de la coalescence

Plusieurs études se sont intéressées à l'étude des mécanismes régissant le phénomène de coalescence [51]–[53], [56], [59], [62], [66–70]. Selon Mackenzie *et al* [58], la coalescence est un phénomène de réduction de la surface totale des particules gouvernée par la tension de surface qui représente la force motrice du phénomène de coalescence. Cette théorie a été par la suite confirmée par d'autres auteurs [48, 49, 64–67]. Braginsky *et al* [65] expliquent cette réduction de l'énergie libre de surface par une diffusion massique du centre des particules vers l'interface particule-particule (neck).

Thümmeler *et al* [48], se sont eux aussi intéressés aux mécanismes régissant le phénomène de coalescence. D'après eux, bien que l'adhérence ait lieu dans tous les types de contact entre particules, il est peu probable qu'elle constitue le principal mécanisme dominant dans la coalescence. Il en est de même pour le transport des particules en raison de la période d'impact extrêmement courte. Le recouvrement et la recristallisation seules sont incapables de produire un processus de coalescence. Les mécanismes de transport évoqués par ces auteurs sont énumérés dans le Tableau 1-1 tiré de leurs travaux [48].

A	Without material transport	Adhesion
B	With material transport (movement of atoms over increased distances)	Surface diffusion
		Lattice diffusion via vacancies
		Lattice diffusion via interstitials
		Grain-boundary diffusion
		Vaporisation and re-condensation
		Plastic flow
		Grain-boundary slip
C	With material transport (movement of atoms over very small distances)	Recovery or recrystallisation

Tableau 1-1: Les mécanismes de transport possibles supposés par Thümmeler *et al* [48]

Bellehumeur [45] dans ses travaux a décrit les différents mécanismes de transport se produisant durant le processus de coalescence. Elle a ainsi mis l'accent sur les mécanismes d'adhérence et de cristallisation ainsi que leur rôle dans le procédé de coalescence. Cependant, Bellehumeur [45] et Pan *et al* [66] évoquent comme mécanismes, le gradient du potentiel chimique qui peut causer un flux diffusionnel à travers le volume, la surface ou via l'interface entre les grains, la diffusion de surface, ainsi que l'évaporation et la condensation.

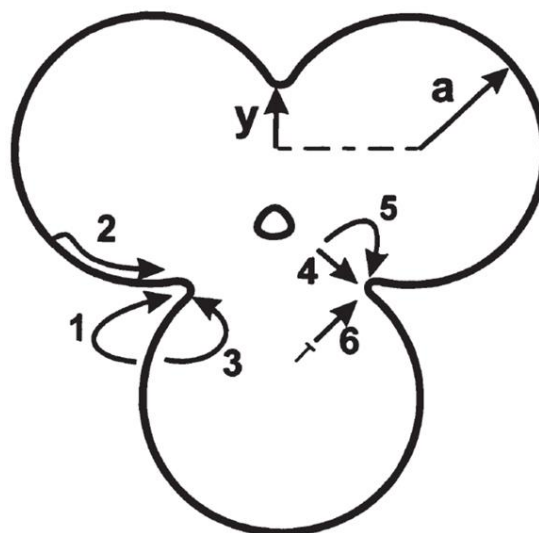


Figure.1.7: Mécanismes de transport au cours de la coalescence d'après Bellehumeur. 1 : Evaporation-condensation, 2 : Diffusion de surface, 3 : Diffusion du volume à partir de la surface, 4 : Diffusion des limites du grain, 5 : La diffusion du volume à partir de la limite des grains, 6 : La diffusion du volume à partir de la dislocation [45]

Tandis que la coalescence est accélérée par les forces de tension de surface, elle se trouve en même temps freinée par les forces répulsives de viscosité. En effet, plusieurs auteurs ont étudié l'effet de la viscosité sur le phénomène de coalescence [46, 47, 52, 55, 63, 68–70]. A titre d'exemple, Bellehumeur [46] a montré que dans le cas des résines HD8661 et LL8556, plus la viscosité initiale des polymères est faible, plus la cinétique de coalescence est importante. Dans leurs travaux, Muller *et al* [52] ont constaté que la première étape de la coalescence est gouvernée par la diffusion à l'interface et qu'une fois la première barrière énergétique dépassée, les deux particules coalescent grâce à l'autodiffusion des chaînes polymériques dans les deux sens de l'interface.

D'autre part, pour faire le lien avec le procédé, on retrouve dans la littérature plusieurs travaux qui se sont intéressés à l'étude de la coalescence et la rupture des gouttes sous cisaillement [60, 71–78]. Utracki *et al* [76], par exemple, ont étudié l'effet de la rupture et la déformation des particules ainsi que leur coalescence. Au cours de cette étude, les auteurs ont proposé un modèle de dispersion lors des écoulements de flux de mélanges de polymères dilués à travers une extrudeuse baxis. On retrouve également les travaux de Sundararaj *et al* [75] qui ont étudié l'importance de la coalescence lors du mélange à l'état fondu sous cisaillement. Ils ont montré qu'une taille limite de particule de la phase dispersée existe dans des mélanges de polymères pour des concentrations de phase dispersées faibles ($\leq 0,5\%$). La granulométrie finale dépend de la concentration en phase dispersée, en particulier pour les mélanges non compatibles. La coalescence pendant le processus de mélange se produit à des concentrations de phases dispersées plus élevées, ce qui entraîne une granulométrie plus grande. Ils ont aussi étudié l'effet de l'ajout d'un comptabilisant pour les mélanges immiscibles tels que les copolymères diblocs et ont constaté que ces derniers induisent la suppression de la coalescence mais pas la réduction de la tension inter faciale. Cet effet de comptabilisant sur la coalescence dans les mélanges immiscibles a fait l'objet aussi des travaux de Sondergaard *et al* [73] qui ont confirmé que l'ajout de comptabilisant va entraver le phénomène de coalescence en immobilisant l'interface. Fortelny *et al* [74] ont quant à eux étudié le phénomène de coalescence des mélanges avec une concentration de phase dispersée élevée et ont conclu une dépendance du taux de coalescence vis-à-vis de la concentration de la phase dispersée.

1.3.3 De la coalescence au rotomoulage

La coalescence est un point de passage obligé dans les procédés de mise en forme des polymères. Le rotomoulage est un procédé de fabrication des pièces creuses de matière

plastique n'utilisant pas de cisaillement ni de pression [79–86]. Il peut être décrit par quatre étapes essentielles [45, 56, 81, 81, 82, 87–92]:

La première étape est celle du chargement du moule avec de la matière, le plus souvent de la poudre de polymères. A cette étape, la température du moule est à l'ambiante et la pression est atmosphérique. Ensuite, le moule chargé est mis en chauffe et subit en même temps une rotation bi axiale. La rotation est lente, et à des températures encore faibles, la matière se trouve toujours au niveau du bord inférieur du moule. Au fur et à mesure que le moule chauffe, les poudres de polymères commencent à fondre sur la surface du moule et le phénomène de coalescence des grains prend place. On forme ainsi la première couche du polymère fondu sur la paroi du moule. Le moule continue à tourner et la deuxième couche se forme sur la première couche sous l'effet de chaleur. Ce processus continue jusqu'à la fusion des derniers grains de poudre. Après l'étape de coalescence et l'élimination de toutes les bulles (densification), le moule est refroidi tout en étant maintenu en rotation du moule. Enfin, la pièce finale est récupérée à la dernière étape.

Les figures 1.8 et 1.9 montrent respectivement les différentes étapes et l'évolution de la température lors d'un cycle du rotomoulage.

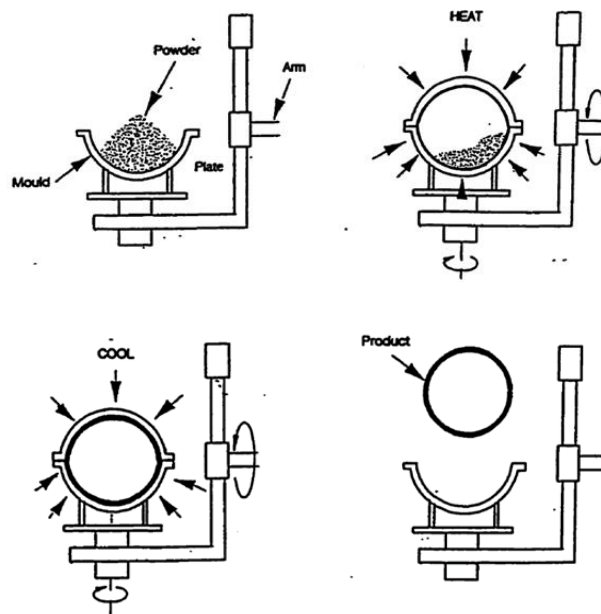


Figure.1.8 Etapes du procédé de rotomoulage [93]

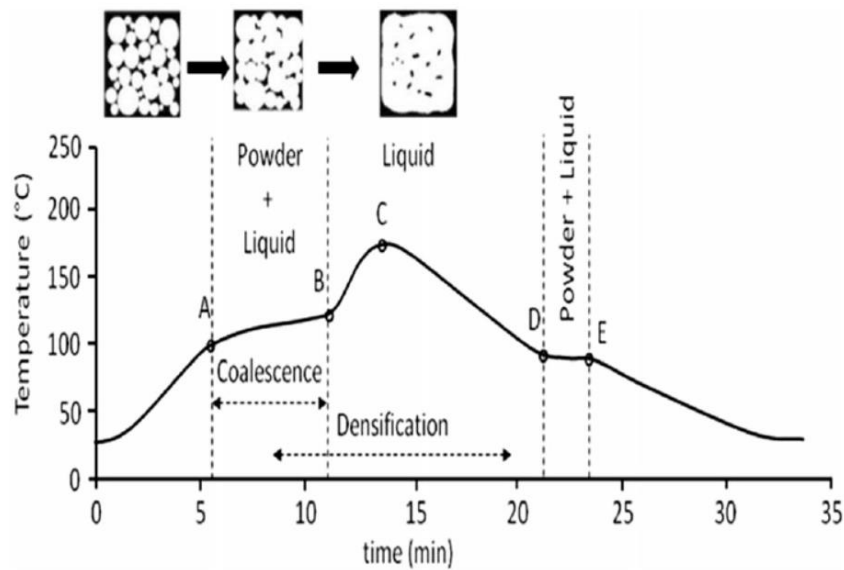


Figure.1.9 Diagramme temps température durant le procédé de rotomoulage [45]

Le rotomoulage représente une alternative de substitution à l'injection et au moulage par soufflage en raison du faible coût des moules, d'une part [45, 94], et le large spectre de formes complexes des pièces avec des tailles et des épaisseurs variables que peut prodiguer ce type de procédé [94]. D'autre part, le rotomoulage permet d'avoir des pièces finales pratiquement exemptes de contraintes et sans lignes de soudure [45]. Les applications typiques du rotomoulage comprennent les réservoirs de produits chimiques, les pièces d'automobiles et d'avions commerciaux et bien d'autres objets [94].

Plusieurs chercheurs ont investigué ce procédé de mise en forme ainsi que les paramètres qui le gouvernent [56, 86, 89, 95–98]. Pethrick and Hudson [99] ont étudié les changements générés lors du rotomoulage en tenant compte des phénomènes rhéologiques. Les résultats de la recherche expérimentale ont montré que la température et la viscosité du polymère à l'état liquide sont susceptibles d'affecter fortement la libération des bulles et le maintien de l'épaisseur de la paroi dans les moules à parois épaisses. D'autre part, ils ont remarqué qu'une faible vitesse de rotation pourrait générer une condition instable, capable de faciliter la déformation de la masse fondue et de perdre le contact avec le moule. Plus récemment, Jachowicz and Sikora [100] ont analysé l'influence de la vitesse de rotation du moule sur l'épaisseur de la paroi dans le cas d'un polyéthylène de moyenne densité. Les auteurs ont examiné l'épaisseur des parois dans des sections distinctes, obtenant ainsi des informations concernant la manière dont la vitesse de rotation autour de deux axes perpendiculaires est capable de déterminer la variation

de l'épaisseur de la paroi. En 2016, l'équipe de Laurențiu *et al* [101] s'est penchée sur l'étude de mise en forme des pièces plastiques par rotomoulage utilisant un seul axe de rotation et un moule cylindrique. Dans cette étude, les auteurs ont étudié trois différentes positions du moule (horizontale, verticale et inclinée à 45°) avec un seul axe de rotation horizontale. Les résultats ont montré que dans le cas de la position horizontale, la paroi cylindrique de la pièce a été réalisée convenablement (Figure 1.10 (a)). Cependant à la fin de la partie cylindrique et aux extrémités, là où il n'y avait pas assez de matière, ils ont remarqué que le recouvrement par le polymère fondu était faible. Dans le cas où le moule est positionné perpendiculairement à l'axe de rotation, le polymère fondu n'a pas réussi à bien couvrir la surface placée sur le mandrin universel et la surface placée à l'opposé de cette dernière (Figure 1.10(b)). De meilleurs résultats ont été obtenus dans le cas où le moule est incliné à un angle de 45° par rapport à l'axe de rotation. L'existence dans ce cas-là de certaines surfaces internes non couvertes d'une manière uniforme a été expliquée par les auteurs comme étant due à la quantité insuffisante de matière liquide brute introduite dans le moule (4 cm³).

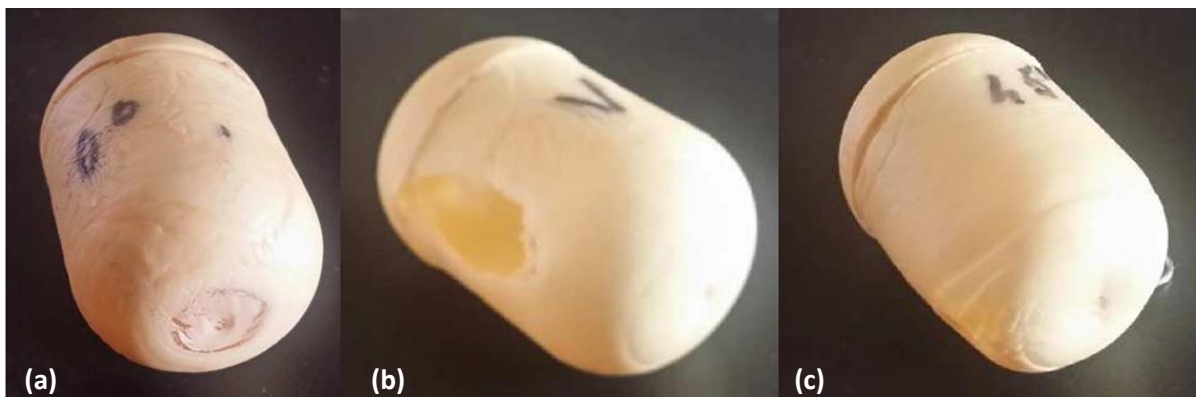


Figure 1.10 Pièces obtenues par positionnement différent du moule au cours du rotomoulage autour d'un seul axe de rotation horizontal: (a) axe de surface cylindrique placé le long de l'axe horizontal; (b) axe de surface cylindrique placé le long d'un axe vertical; (c) axe de surface initialement cylindrique placé dans une position inclinée à 45 ° par rapport à l'axe de rotation horizontal [101].

Malgré ces avantages, le rotomoulage présente également des inconvénients comme la durée importante d'un cycle. En effet, en raison de la rotation complexe du moule, le chauffage et le refroidissement sont le plus souvent réalisés par convection sur les surfaces extérieures du moule en utilisant l'air comme milieu de transfert. Les temps de cycle du produit sont ainsi limités par le temps requis pour chauffer et refroidir le moule et le produit par le processus de

convection à chaleur lente [94]. Par ailleurs, le choix des matériaux est très limité avec une utilisation accrue du polyéthylène qui représente 85 % des matériaux utilisés dans le procédé [45, 46, 79]. Spence *et al* [81] ont cité aussi des thermoplastiques, comme le PVC, l'ABS, le PC, le polyester comme étant des matériaux aussi favorables au rotomoulage. Pour toutes ces raisons, il est donc important de comprendre et d'affiner nos connaissances sur les phénomènes liés à ce procédé afin de l'optimiser et d'améliorer, par conséquent, les propriétés des pièces finales en minimisant le temps de cycle [102]. Etant donné que le rotomoulage est gouverné par les phénomènes de coalescence et densification des poudres au sein du moule, il est donc primordial de commencer cette étude par l'investigation de la coalescence, point de passage obligé dans le rotomoulage dans une perspective de simuler ce procédé et prédire les propriétés à l'emploi du produit fini.

1.3.4 Modélisation du phénomène de coalescence (Modèles existants)

Comme cité auparavant, dans le but d'optimiser le temps de cycle d'une pièce rotomoulage, plusieurs auteurs ont procédé à la modélisation du phénomène de coalescence en se basant sur un certain nombre d'hypothèses.

Il faut mentionner ici que la grandeur qui va nous intéresser tout au long de cette partie de modélisation est le rapport x/r (r est le rayon de la particule et $2x$ est l'interface entre les deux particules ou neck). L'évolution au cours du temps de ce rapport à travers l'angle de coalescence noté θ a fait l'objet de différents modèles physiques de la littérature.

Le premier modèle théorique décrivant les premières étapes de coalescence a été proposé par Frenkel [103]. Ce modèle vise à prédire la cinétique de la coalescence entre deux sphères identiques de rayon r en prenant en compte la tension superficielle Γ et la viscosité newtonienne η .

$$\frac{x}{r} = \left[\frac{3 \Gamma t}{2 \eta a} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.20)$$

La validité du modèle de Frenkel est limitée à l'écoulement newtonien et aux premiers instants de coalescence quand les diamètres des particules restent relativement constants [45]. Ce modèle a été vérifié expérimentalement par Kuczynski, *et al* [104] dans le cas de deux sphères de verre et pour les polymères amorphes et semi cristallins [105, 106]. Les auteurs ont constaté que le modèle de Frenkel était en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant,

Eshelby [107] a fait remarquer que l'équation de continuité pour un fluide incompressible n'a pas été prise en considération dans le développement du modèle de Frenkel et a proposé de ce fait une rectification du modèle sous la forme:

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{\Gamma t}{\eta r} \right)^{1/2} \quad (1.21)$$

Ce modèle est connu sous le nom du modèle de de Frenkel & Eshelby.

D'après plusieurs auteurs, il existe d'autres mécanismes importants que l'écoulement visqueux newtonien qui peuvent intervenir au cours de la coalescence des grains. Par exemple, dans leurs travaux sur l'étude de la coalescence du PMMA, Kuczynski *et al* [70] ont proposé l'utilisation d'une viscosité dépendant du cisaillement dans le modèle de Frenkel. Ensuite, Mazur *et al* [55] se sont intéressés au rôle de la viscoélasticité du polymère dans le phénomène de coalescence. Ils ont constaté que dans le cas des résines acryliques linéaires, le taux de coalescence, calculé par les méthodes numériques basées sur l'écoulement visqueux newtonien est sous-estimé par rapport aux résultats expérimentaux; et ont conclu que les premiers stades de croissance du neck se produisent par une déformation quasi-élastique dans le cas des polymères de poids moléculaires élevés. Lontz [108] a proposé par ailleurs que la coalescence peut être freiné par l'aspect « élastique du polymère et suggère alors une modification du modèle de Frenkel en introduisant le temps de relaxation (λ) et a abouti à l'équation suivante :

$$\frac{x}{r} = \left(\frac{3\Gamma t}{2\eta r} \right)^{1/2} \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{t}{\lambda}\right)} \quad (1.22)$$

En 1997, Pokluda *et al*, et Bellehumeur [45, 69] se basent sur le modèle de Frenkel [103] et proposent un modèle de coalescence, celui de Frenkel modifié, qui, peut décrire toutes les étapes de coalescence tout en prenant en compte la variation de la taille des grains au cours de la coalescence. Pour développer leur modèle d'une manière simplifiée, Pokluda *et al*, ont supposé que l'écoulement est visqueux et que la variation de la forme des particules est limitée [69]. En reprenant les hypothèses de fluide newtonien, les auteurs [45, 69] ont effectué un bilan des contraintes (les forces visqueuses et les tensions de surface), sur un grain de polymère. Les forces de gravité ont été négligées :

$$W_v = \frac{32\pi a_0^3 \eta (1 - \cos \theta)}{(1 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2} (\theta')^2 \quad (1.23)$$

$$W_s = \Gamma \frac{8\pi a_0^2 2^{1/3} \cos \theta \sin \theta}{(1 + \cos \theta)^{4/3} (2 - \cos \theta)^{5/3}} \theta' \quad (1.24)$$

En écrivant l'équilibre des deux puissances, les auteurs ont abouti à un modèle qui permet de suivre l'évolution de l'interface entre les deux grains au cours du temps de coalescence, de la manière suivante:

$$\frac{x}{r} = \sin \theta \quad (1.25)$$

$$\frac{x}{r_0} = \sin \theta \left(\frac{4}{(1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)} \right)^{1/3} \quad (1.26)$$

$$\frac{x}{r_f} = \sin \theta \left(\frac{2}{(1 + \cos \theta)^2 (2 - \cos \theta)} \right)^{1/3} \quad (1.27)$$

Bellehumeur [45] a confronté des résultats expérimentaux obtenus sur des résines de PP et PE durant ses travaux de thèse, avec le modèle Frenkel modifié, et a comparé ce dernier avec le modèle de Frenkel, Eshelby/Frenkel et celui d'Hopper. Bellehumeur a constaté que les modèles de Frenkel et Eshelby/Frenkel divergent d'une manière significative des résultats expérimentaux, contrairement au modèle Frenkel modifié. Cependant, il a été indiqué dans cette étude que les modèles newtoniens ont tendance à surestimer la cinétique de coalescence par rapport aux résultats expérimentaux. A partir de ces remarques, Bellehumeur suggère l'existence d'autres paramètres importants pour décrire le phénomène de coalescence autres que la tension de surface et la viscosité. C'est ainsi que Bellehumeur intègre l'effet viscoélastique des polymères qui se traduit par le temps de relaxation du matériau.

Ainsi, les paramètres régissant le modèle sont la tension de surface, la viscosité et le temps de relaxation comme le montre l'équation suivante :

$$8(\alpha\lambda K_1\theta')^2 + \left(2\alpha\lambda K_1 + \frac{\eta r_0 K_1^2}{\Gamma K_2}\right) \theta' - 1 = 0 \quad (1.28)$$

Avec

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} \quad (1.29)$$

et

$$K_2 = \frac{2^{-\frac{1}{3}} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{4/3} (2 - \cos(\theta))^{5/3}} \quad (1.30)$$

$$\theta : \text{Angle de coalescence: } \sin \theta = \frac{x}{a} \quad (1.31)$$

Γ : Tension de surface (mN/m)

r_0 : Rayon initial d'un grain (μm)

λ : Temps de relaxation (s)

η : Viscosité (Pa.s)

t : Temps (s)

α : Facteur de Maxwell, Vaut +1 pour Upper Convected Maxwell Model (UCM) et -1 pour Lower Convected Maxwell Model (LCM).

Ce modèle a été vérifié dans le cadre de plusieurs études et les auteurs ont montré que le modèle est analogue aux résultats expérimentaux obtenus pour la coalescence des grains du même polymère [47, 52, 56, 109]. Plus tard, Asgarpour *et al* [109] ont étudié la coalescence de trois grains et ont introduit un facteur correctif dans le modèle de Bellehumeur dû à la présence du troisième grain.

Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons présenté une revue bibliographique des différents axes qui seront abordés dans les prochains chapitres. Après un court aperçu sur le recyclage des DEEE et du contexte industriel de cette étude, nous nous sommes attardés sur la thermodynamique des mélanges en vue de l'étude de la miscibilité des polymères. En

particulier, nous avons présenté un aperçu de l'approche thermodynamique de Flory Huggins sur les mélanges de polymères et leur miscibilité. Il en découle principalement, que c'est essentiellement le paramètre d'interaction χ_{12} qui permet de statuer sur la susceptibilité des deux polymères mis en jeu de former un mélange polymérique homogène. Malgré les restrictions de la théorie de Flory Huggins (en termes d'hypothèses), la théorie fournit souvent des indications utiles sur le comportement des mélanges de polymères, même si ce n'est que sur le plan qualitatif. Ainsi, cette approche permet d'éliminer certains candidats lorsqu'on est à la recherche de mélanges miscibles. Cette approche sera par la suite utilisée et confrontée aux résultats de la campagne expérimentale qui sera décrite dans le chapitre 2.

Dans la troisième partie de cette étude bibliographique, sont présentés quelques travaux sur les phénomènes de coalescence des poudres de polymères au cours du procédé de rotomoulage. Ce phénomène peut être également rencontré dans tous les procédés de mise en forme des matériaux polymères. Plusieurs modèles physiques ont été proposés dans la littérature afin de prédire la cinétique de coalescence, dont essentiellement le modèle de Bellehumeur qui permet de décrire d'une manière tangible la coalescence de deux grains de polymère en prenant en considération l'effet viscoélastique du matériau ainsi que la variation de la taille des grains. Cependant, à l'heure actuelle, tous les travaux expérimentaux et /ou de modélisation de la coalescence rencontrés dans la littérature se sont focalisés sur l'étude de la coalescence entre grains issus du même polymère

Dans le prochain chapitre, nous décrirons les méthodes d'essais mises en place pour l'étude de la coalescence entre grains issus de polymères différents en vue du recyclage des polymères provenant des DEEE. Les résultats ainsi obtenus nous serviront comme données d'entrée pour le développement du modèle de coalescence entre grains différents

Chapitre 2 Matériaux et méthodes

Introduction.....	44
2.1 Préliminaires : Caractérisation des DEEE et principaux résultats...	45
2.2 Matériaux et élaboration des mélanges.....	49
2.2.1 Descriptif des Matériaux.....	49
2.2.2 Préparation des mélanges.....	51
2.3 Caractérisation physico-chimique et thermomécanique.....	55
2.3.1 Analyse thermique par DSC.....	55
2.3.2 Etude thermomécanique par DMTA.....	55
2.3.3 Etude spectroscopique par FTIR.....	56
2.3.4 Mesure de tension de surface.....	56
2.3.5 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS).....	57
2.3.6 Observations microscopiques par MEB.....	58
2.3.7 Mesures rhéologiques.....	58
2.4 Essais de coalescence.....	60
Conclusion.....	61

Introduction

Ce chapitre est scindé en quatre parties :

- la première partie est consacrée à un rappel des principaux résultats obtenus à l'issue de l'étape de caractérisation des différents lots DEEE d'Ecosystème.
- La deuxième partie est dédiée au descriptif des matériaux retenus suite à l'étape de caractérisation des DEEE ainsi que des protocoles d'élaboration des mélanges.
- Dans la troisième partie nous décrivons l'ensemble des méthodes de caractérisation, et des dispositifs expérimentaux utilisés pour la réalisation de la partie expérimentale de la présente étude.
- La quatrième partie décrit le protocole de coalescence mis en place.

2.1 Préliminaires : Caractérisation des DEEE et principaux résultats

Cette partie a pour objectif d'identifier les matériaux rencontrés (matrices polymères et additifs) dans trois lots parmi les flux DEEE collectés par Ecosystèmes dans plusieurs centres de déchets en France (figure 2.1), et ce dans un but de promouvoir le contrôle qualité et le recyclage des déchets plastiques. Ce travail avait pour objectif de valider les résultats d'identification des matrices polymères obtenus à l'ENSAM Chambéry par la technique MIR. Les flux DEEE faisant l'objet de cette étude sont constitués d'un mélange d'Ecrans plats, Ecrans CRT et PAM collectés de 4 régions différentes en France et envoyés par Ecosystèmes à Chambéry.

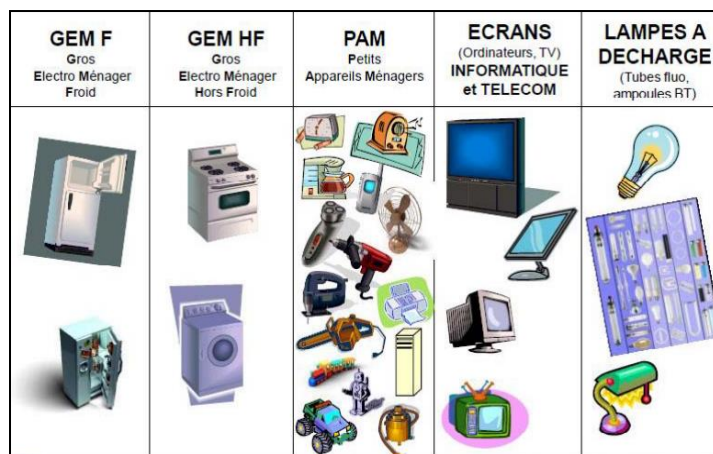


Figure 2.1 Aperçu des différents DEEE

Au cours de cette étude, le travail a été organisé et partagé entre les deux centres de l'ENSAM Paris et Chambéry comme suit :

Dans un premier temps, le tri et l'échantillonnage des flux des DEEE (figure 2.2) ont été réalisés à Chambéry en suivant une procédure normalisée d'Ecosystèmes TS 50625-3-1 (voir Annexe 1). Ensuite, une analyse par spectrométrie moyen infrarouge MIR a été menée sur les échantillons issus de l'opération d'échantillonnage. Enfin, et pour des raisons de traçabilité, les échantillons ont été numérotés et envoyés au laboratoire PIMM pour une caractérisation physico-chimique complémentaire par ATG et DSC dans le but de vérifier et valider les résultats obtenus par MIR notamment pour les matériaux à matrice styrénique qui ont une signature chimique très proche. A noter que la caractérisation des additifs contenus dans les DEEE ne fait pas l'objet de la présente étude.



Figure 2.2 Exemples des déchets DEEE des écrans plats

Le descriptif détaillé des essais de caractérisation est présenté dans l'annexe 2.

Les résultats d'identification des composants polymères contenus dans les DEEE Ecrans plats sont présentés sur la Figure 2.3.

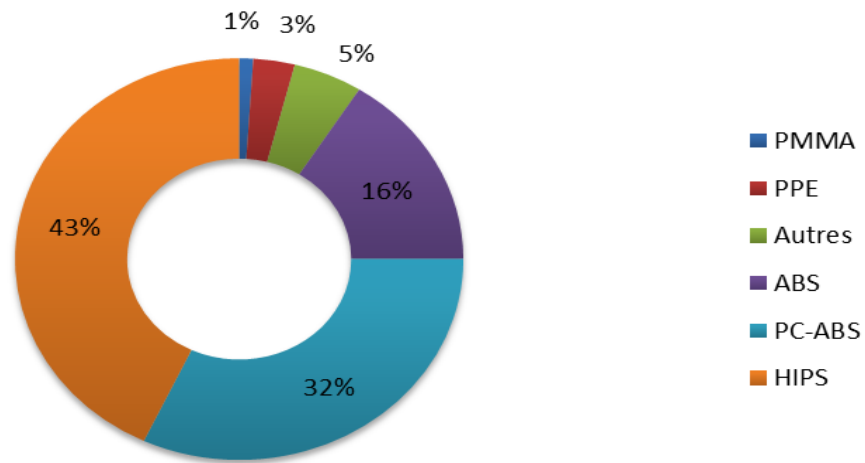


Figure 2.3 Résultats de caractérisation du lot DEEE des écrans plats

Les analyses thermiques des écrans plats montrent que les polymères composants des échantillons DEEE sont essentiellement des thermoplastiques et qu'il y a une prédominance des composés styréniques comme le HIPS, le PC-ABS et l'ABS).

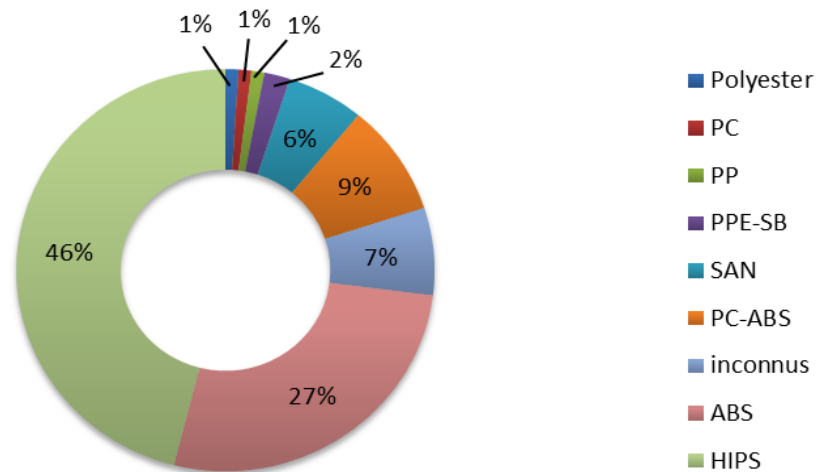


Figure 2.4 Résultats caractérisation du lot DEEE des écrans CRT

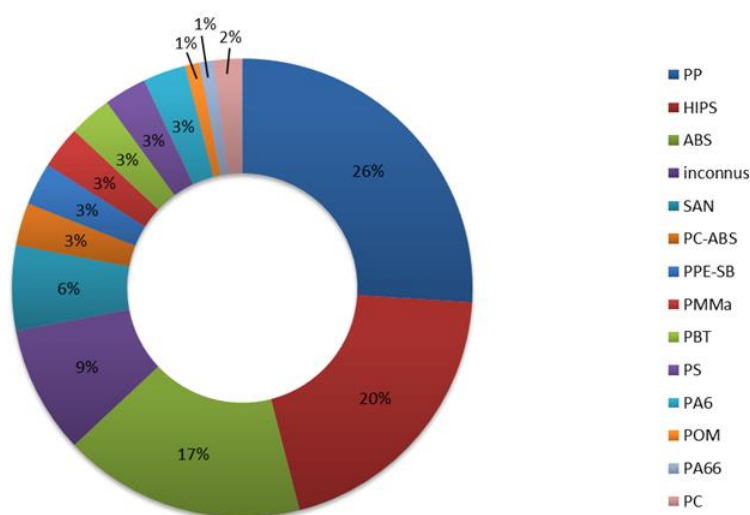


Figure 2.5 Résultats caractérisation du lot DEEE des écrans PAM

Les résultats de la figure 2.5 montrent que les matrices ABS et HIPS sont, de nouveau majoritaires. Le PC ainsi que le mélange PC-ABS sont présents à un pourcentage plus faible.

En conclusion, on constate que le HIPS et l'ABS reviennent fréquemment sur les 3 lots des DEEE en tant que polymères majoritaires suivis par le mélange PC-ABS présent dans les 2 lots d'écrans et le PP trouvé dans le lot de PAM (Petits Appareil Ménagers).

A l'issue de cette étape de caractérisation des différents lots d'Ecosystème, nous avons choisi d'orienter notre étude en se focalisant sur deux couples de polymères avec chacun un polymère majoritaire et un autre minoritaire. L'ABS étant le polymère majoritaire dans les trois lots a été retenu pour être combiné avec le PC qui lui était minoritaire et former ainsi le premier couple ABS/PC. Ensuite, nous avons choisi le PMMA qui était minoritaire dans le lot des PAM que nous avons combiné avec le PVDF. Bien que ce dernier ne figure pas dans la liste des polymères identifiés dans les DEEE, nous avons choisi de le combiner avec le PMMA en s'inspirant entre autres de nombreux travaux antérieurs du laboratoire PIMM et les différentes études de la littérature qui ont porté sur le couple PVDF/PMMA, notamment les études de compatibilité des polymères.

2.2 Matériaux et élaboration des mélanges

2.2.1 Descriptif des Matériaux

- **L'Acrylonitrile Butadiène Styrène (ABS) GP 22 (Gazechim Plastics - France)**

L'Acrylonitrile Butadiène Styrène est un terpolymère issu de la copolymérisation du copolymère acrylonitrile-styrène (SAN) avec du polybutadiène (Br). C'est un thermoplastique amorphe, caractérisé par son insensibilité à l'encoche et son faible coût. D'autre part, l'ABS présente des limitations telles qu'une faible résistance aux flammes et aux produits chimiques ainsi qu'une faible stabilité thermique. La masses molaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) a été mesuré par chromatographie sur gél perméable (GPC pour Gel Permeation Chromatography) et vaut 130000 g/mol. Le taux de butadiène a été calculé par RMN et représente 5% mol de l'ABS GP22.

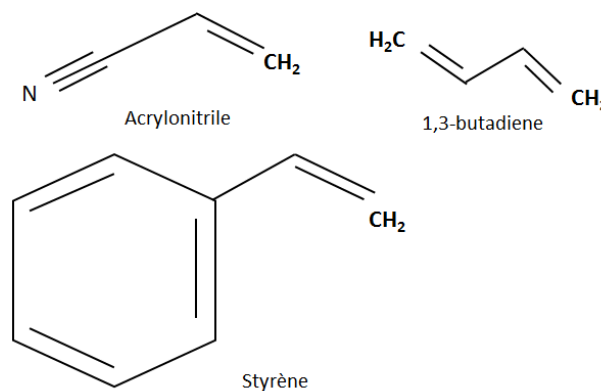


Figure 2.6 Formule chimique des monomères composants l'ABS

- **Polycarbonate (PC) 121R (Gazechim Plastics (France))**

Le polycarbonate (PC) est un polymère thermoplastique amorphe. C'est aussi un polymère transparent qui présente de bonnes propriétés mécaniques se résumant dans sa haute ténacité et sa bonne résistance aux chocs. La masses molaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) du PC 121R vaut 43000 g/mol.

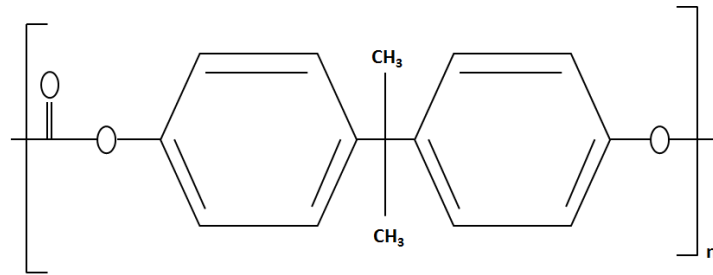


Figure 2.7 Formule chimique du PC

- **Poly Fluorure de Vinylidène (PVDF) Solef (Solvay 6008 (Belgique))**

Le Poly Fluorure de Vinylidène (PVDF) est un thermoplastique semi-cristallin avec cinq phases cristallines (α , β , γ , δ , and ϵ). Le PVDF a de larges applications en raison de ses excellentes propriétés physiques et chimiques, telles qu'une bonne résistance mécanique, une résistance élevée à l'abrasion, une grande résistance à l'exposition extérieure et au soleil et la stabilité thermique.

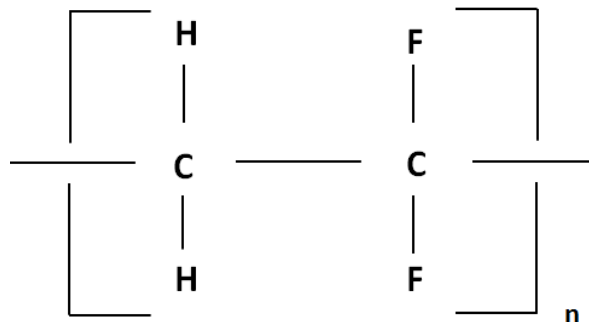


Figure 2.8 Formule chimique du PVDF

- **Poly Méthacrylate de Méthyle (PMMA) VT 825 (Arkema Group)**

Le Poly Méthacrylate de Méthyl (PMMA) est un thermoplastique amorphe transparent possédant de nombreuses propriétés utilisables, comme une haute transmittance, une bonne résistance chimique, la résistance à la corrosion et aux rayures et de bonnes propriétés d'isolation. La masses molaire moyenne en poids ($\overline{M}_w$) du PMMA VT 825 vaut 140000 g/mol.

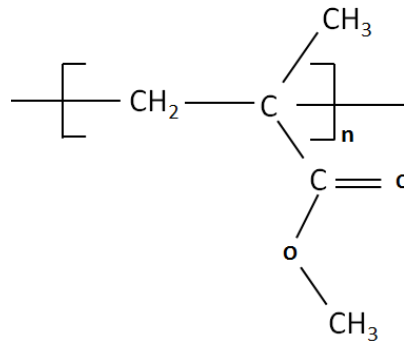


Figure 2.9 Formule chimique du PMMA

Des informations plus détaillées de ces polymères sont présentées dans les fiches techniques des matériaux présentées en annexe 3.

2.2.2 Préparation des mélanges

Les mélanges ABS/PC et PVDF/PMMA ont été élaborés grâce aux procédés de mise en forme par extrusion et injection. Dans cette partie, nous allons décrire les étapes de la mise en œuvre et le procédé d'extrusion utilisé au sein du laboratoire pour l'élaboration des différents mélanges.

- **Séchage des matériaux**

Les matériaux polymères utilisés au cours de cette étude sont sensibles à l'humidité, nous avons donc procédé avant chaque étape de caractérisation et/ ou mise en forme à leur séchage en utilisant un sécheur de marque EP ENGIN PLAST DUE.

Les conditions de séchage sont résumées dans le tableau 2-1 :

Matériaux	Température de séchage (°C)	Durée de séchage (h)
ABS	80	48
PC	120	48
PVDF	80	48
PMMA	80	48

Tableau 2-1: Conditions de séchage des matériaux

- **L'extrusion monovis des mélanges PVDF/PMMA**

Différentes proportions des mélanges PVDF/PMMA (0/100, 10/90, 30/70, 70/30, 90/10, 100/0) ont été préparées à l'aide de l'extrudeuse monovis de type SCAMEX Rheoscam 20 20D. D'abord, les granulés des différents polymères sont mélangés à « sec » dans un récipient après avoir été préalablement pesés pour chaque formulation. Une fois extrudé, le mélange sous forme de profilé est passé dans le bac à eau et granulé à l'aide d'un granulateur.

Le tableau 2-2 regroupe le profil de température ainsi que la vitesse et le débit massique utilisé pour l'extrusion monovis des mélanges PVDF/PMMA.

Zone de chauffe	1	2	3	4	5
T (°C)	220	210	200	200	200
Vitesse de la vis (tr/min)	10				
Débit (gr/h)	600				

Tableau 2-2: Profil de température et réglages utilisés pour l'extrusion monovis des mélanges PVDF/PMMA

- **L'extrusion bivis des mélanges ABS/PC**

Dans le cas de ce mélange, deux compositions ABS/PC ont été préparés : 30/70 et 70/30. Après l'étape de séchage, nous avons préparé les granulés d'ABS et de PC avec les proportions massiques désirées pour chaque composition (70/30 ou 30/70). Les granulés de 3 mm de taille environ, sont introduits dans une extrudeuse bivis à l'aide de la trémie d'alimentation. L'extrudeuse bivis utilisée au sein du laboratoire est une bi-vis corotative à vis interpénétrées et engrenantes de marque Thermo Haake (modèle PTW 16- 40D).

Pour chaque composition, nous avons défini les paramètres adéquats à l'extrusion, tels que la température des zones de chauffe, le débit et la vitesse de rotation des vis. En se basant sur l'expérience et le savoir-faire du laboratoire PIMM en matière de procédés de mise en forme des polymères, nous avons ainsi établi un profil de température

optimale et approprié à nos mélanges pour les différentes zones de chauffe. En effet, comme l'on peut remarquer, l'extrusion des différents mélanges ABS/PC a été réalisée à des températures différentes ajustées en fonction du type du polymère majoritaire dans chaque mélange et en tenant compte des températures à la fois, de mise en œuvre et de dégradation de chaque polymère. Les profils de températures et vitesses de rotation des vis utilisés pour chaque mélange sont donnés dans le tableau 2-3 :

Zone de chauffe	1	2	3	4	5	6
T (°C)	270	270	240	240	240	240
Vitesse de rotation des vis (tr/min)	300					
Vitesse du doseur (tr/min)	25					

Tableau 2-3 : Paramètres de réglages de l'extrudeuse bavis, cas du mélange ABS/PC 30/70

Zone de chauffe	1	2	3	4	5	6
T (°C)	185	190	200	210	215	215
Vitesse de rotation des vis	300					
Vitesse du doseur (tr/min)	17					

Tableau 2-4 Paramètres de réglages de l'extrudeuse bavis, cas du mélange ABS/PC 70/30

A partir des données des tableaux 2-3 et 2-4, on peut remarquer que les températures de consigne ont tendance à diminuer tout au long du fourreau jusqu'à la filière dans le cas où le PC est majoritaire et ce afin d'éviter la surchauffe et la dégradation de l'ABS. A contrario, lorsque l'ABS est majoritaire, les températures de consigne sont de l'ordre de 185°C et augmentent progressivement le long du fourreau jusqu'à 215 °C pour les dernières zones de chauffe. Cette augmentation a pour but de faciliter l'extrusion et la sortie de l'ABS.

La dernière étape consiste à récupérer le mélange de polymères. En effet, après la sortie de la vis du mélange de polymères obtenu, ce dernier passe par une filière cylindrique, qui permet d'extruder un profilé d'un diamètre moyen en sortie de vis de l'ordre de 4 mm. Les joncs extrudés passent par un bac d'eau situé à la sortie de l'extrudeuse et sont découpés en continu à l'aide d'un granulateur pour obtenir les granules destinés à l'injection.

- **Injection des mélanges ABS/PC**

Les granules des deux mélanges issus de l'extrusion bivis, sont séchés à 80 °C. La matière est ensuite injectée à l'aide d'une presse à injecter de marque et modèle DK CODIM 175/410 pilotée par ordinateur. Les éprouvettes injectées sont de type A1 (éprouvettes sous forme d'haltères) destinées à des tests mécaniques en traction uniaxiale. Les dimensions de ce type d'éprouvettes sont présentées dans la Figure.2.10.

Le but de cette étape est de permettre par la suite des observations morphologiques de la microstructure des différents mélanges sur des surfaces fracturées par les essais mécaniques de traction simple.

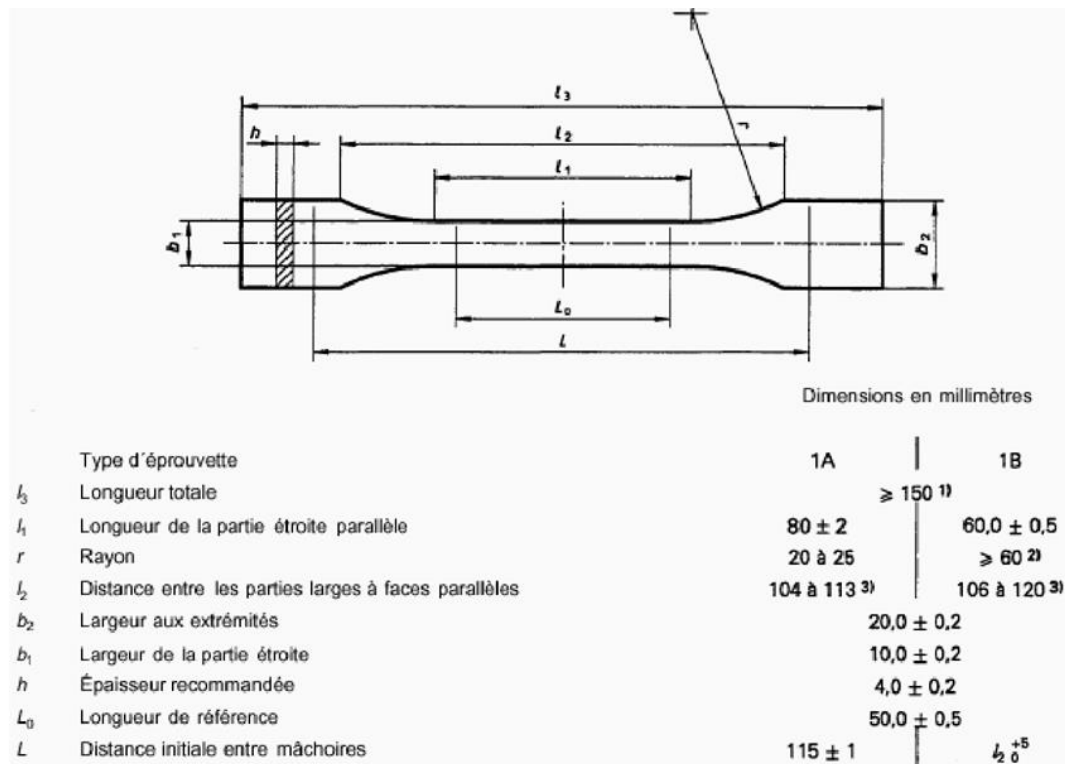


Figure.2.10 : Dimensions d'une éprouvette type A1 injectée [ISO527-2, 1996]

2.3 Caractérisation physico-chimique et thermomécanique

2.3.1 Analyse thermique par DSC

Afin de caractériser les différents polymères faisant l'objet de cette étude, la technique de Calorimétrie Différentielle à balayage a été utilisée avec une machine DSC type Q10 V9.0 Build278 de TA Instrument. Avant chaque essai, l'appareil est calibré avec l'indium. Les balayages ont été réalisés de -80 °C à 220 °C à des vitesses de chauffage et de refroidissement de 5 °C/min sous atmosphère inerte (azote). La température de transition vitreuse est mesurée lors du second passage (après relaxation des contraintes et l'effacement de l'histoire thermique). Les échantillons de masses comprises entre 10 et 20 mg sont placés dans des capsules standards en aluminium.

Puis, une série d'essais DSC a été réalisée sur les différents matériaux selon le programme thermique suivant :

- Température initiale : ambiant
- Rampe de refroidissement : 5 °C/min jusqu'à -80 °C
- Isotherme : -80 °C pendant 2 min
- Rampe de chauffe : 5°C/min jusqu'à 220 °C
- Isotherme à 220 °C pendant 2 min
- Rampe de refroidissement : 5 °C/min jusqu'à l'ambiant

Notons que pour chaque échantillon, l'essai est répété trois fois et les résultats moyennés ont été considérés.

2.3.2 Étude thermomécanique par DMTA

L'analyse thermique mécanique dynamique (DMTA) a été utilisée pour déterminer la transition relative à la transition vitreuse des matériaux, et ce en se référant à la température du pic obtenue à partir de la courbe donnant la variation du module visqueux (module de perte) en fonction de la température (°C). Les essais ont été effectués en utilisant un appareil Q800 de TA instrument avec une fréquence égale à 1 Hz et une vitesse de chauffage de 2 °C / min dans la plage de température -100 °C à 220 °C. Pour les échantillons injectés (éprouvettes type A1), nous avons effectué des essais en flexion trois points. Les échantillons ont une longueur totale de 75 mm, une largeur de 12,75 mm et d'une épaisseur de 2 mm. Pour le cas des échantillons sous forme de

films de polymères (élaborés par dissolution), nous avons effectué les essais en traction en raison de leur épaisseur très faible.

2.3.3 Étude spectroscopique par FTIR

La spectrophotométrie infrarouge a été utilisée pour étudier le niveau d'interactions des polymères constituant chaque type de mélange ABS/PC et PVDF/PMMA. Les mesures FTIR ont été effectuées en utilisant l'équipement Perkin Elmer FTIR Spectrometry Frontier. Le test de FTIR a été réalisé en mode transmission, 16 scans pour chaque échantillon d'une épaisseur moyenne de 120 μm avec une résolution de 4 cm^{-1} .

2.3.4 Mesure de tension de surface

La mesure de tension de surface des polymères a été réalisée par la méthode de la goutte pendante à l'aide de la machine DIGIDROP GBX. Cette méthode consiste à déterminer la tension de surface à partir de la géométrie de la goutte. La mesure de la goutte pendante est habituellement effectuée en suspendant une petite goutte de liquide à tester (polymères à l'état fondu dans notre cas) à partir de l'extrémité d'un tube vertical (capillaire) monté dans une chambre de thermostat. En utilisant une caméra spéciale avec une distance d'image fixe et un système de lentille télé centrique, la forme et la taille de la goutte peuvent être déterminés par quelques mesures sur une grande image (Figure 2.11).

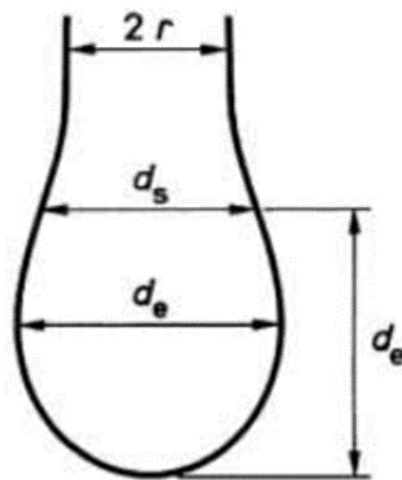


Figure 2.11 Profile d'une goutte pendante

L'appareil DIGIDROP GBX utilisé pour mesurer la tension superficielle des polymères est équipé du logiciel Visio drop pour calculer la tension de surface en utilisant l'équation suivante :

$$\sigma = \frac{(\rho_l - \rho_v) g d_e^2}{H} \quad (2.1)$$

Avec H un paramètre qui dépend du rapport $S = \frac{d_s}{d_e}$ avec d_e le diamètre équatorial et d_s le diamètre dans le plan horizontal localisé à la distance d_e de la base (Figure 2.11), ρ_l et ρ_v représentent respectivement la masse volumique du liquide et de l'air et g est l'accélération de la pesanteur.

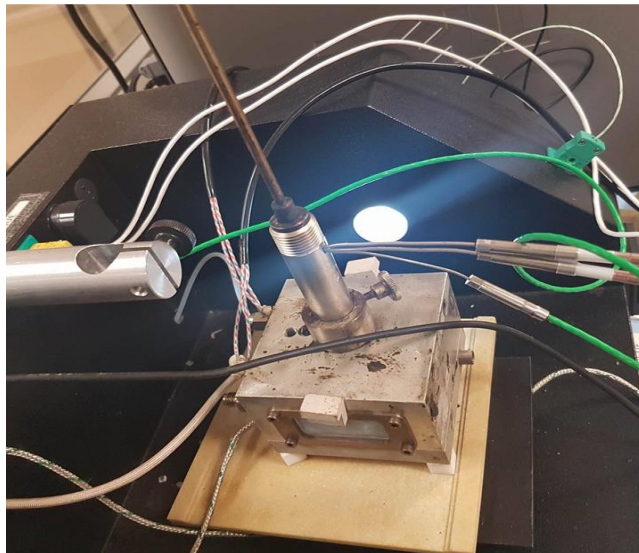


Figure 2.12 Appareil GBX Digidrop utilisé pour les mesures de tension de surface

Les expériences ont été effectuées en isotherme aux températures d'essais. Avant chaque essai, la chambre est préalablement purgée avec de l'azote.

2.3.5 Diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS)

L'appareil utilisé est un PANalytical X'Pert MRD, alimenté par un générateur de rayons type X Philips PW3040 / 60 et équipé d'un détecteur X'Celerator. Les données de diffraction sont acquises en exposant des échantillons de poudre au rayonnement X de source Cu-K α , qui a une longueur d'onde caractéristique (λ) de 1,5406 Å. Les rayons X

ont été générés à partir d'une anode Cu alimentée avec 40 kV et un courant de 40 mA. Les données ont été recueillies sur une plage de 2θ de 10 à 50 avec un pas de 0,02 °. L'enregistrement des diffractogrammes a été effectué à l'aide du mode «continu» du détecteur de rayons X X'Celerator. Pour la récupération et traitement des données, le logiciel d'affichage des données PANalytical Data viewer a été utilisé suivi d'une conversion des données en tableau Excel.

Cette méthode de caractérisation a été utilisée lors de l'étude du couple semi-cristallin PVDF/PMMA. Elle nous a permis d'étudier la variation de la phase cristalline du PVDF dans le mélange.

2.3.6 Observations microscopiques par MEB

Les observations morphologiques ont été effectuées par Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Le microscope utilisé pour ces essais est un MEB de type HITACHI 4800. Etant donné l'aspect isolant des matériaux polymères, tous les échantillons ont été revêtus d'une mince couche d'or, d'environ 50 Å d'épaisseur avant d'être observés.

Les observations ont été réalisées sur différentes surfaces :

- ✓ Surface de rupture d'éprouvettes fracturées par des essais de traction à température ambiante pour les mélanges ABS/PC. Ces observations permettent d'observer le faciès de rupture ainsi que la morphologie et la qualité d'adhésion entre les différents composés du mélange.
- ✓ Surfaces de films de polymères élaborés par dissolution et récupérés après étuvage dans des boîtes pétri (nous expliquerons ultérieurement dans le chapitre 3 le protocole d'élaboration de ces échantillons).

2.3.7 Mesures rhéologiques

Afin d'étudier les propriétés rhéologiques des matériaux, les essais ont été réalisés sous gaz inerte (azote) à l'aide d'un rhéomètre dynamique de type Anton Paar MCR 502 (Figure 2.13) en utilisant une géométrie plan-plan avec des plateaux en acier inox de diamètre 25 mm et un entrefer (gap) de 1 mm. Trois séries de mesures rhéologiques ont été menées au cours de cette étude.



Figure 2.13 : Rhéomètre Anton Paar MCR502 utilisé pour les mesures rhéologiques

La première série de mesures a pour objectif la détermination du domaine linéaire (VEL) des différents matériaux (domaine Newtonien de viscosité), et ce par le suivi de l'évolution des modules de cisaillement G' et G'' en fonction de la déformation. La limite de la déformation acceptable est indiquée par une diminution de la valeur des modules G' et G'' . A l'issue de ces premiers essais, nous avons retenu une déformation de 0,1 % pour la suite des essais (série 3).

La deuxième série d'essais permet de mesurer l'évolution de la viscosité des matériaux en fonction de la vitesse de déformation appliquée. Le but de ces mesures est d'estimer, d'une part, le rapport des viscosités des deux matériaux dans le mélange lors d'extrusion (à fort taux de cisaillement) et de déterminer, d'autre part, la valeur de la viscosité des matériaux à très faible taux de cisaillement ($0,01 \text{ s}^{-1}$) pour l'étude de la coalescence des grains.

Enfin la troisième série d'essais consiste à mesurer la viscosité complexe des matériaux afin de déterminer, d'une part, le temps de relaxation des matériaux (paramètre important pour la modélisation de la coalescence) et d'examiner, d'autre part, la miscibilité des mélanges en évaluant les réponses visqueuses et élastiques, à l'aide des diagrammes Cole-Cole. Cette partie sera traitée dans le chapitre 3. Pour ce type d'essai, la plage de fréquences considérée est comprise entre 0,1 Hz et 100 Hz avec une contrainte imposée de 0,1 %.

2.4 Essais de coalescence

Les essais de coalescence ont été réalisés en utilisant plusieurs équipements :

- Un microscope optique BH-2 d'OLYMPUS à lumière polarisée doté de quatre oculaires de grossissement (50, 100, 200, et 500) et d'une caméra analogique couleur JAI de chez OLYMPUS (Figure.2.14)
- Une platine chauffante Linkam permettant des programmes de rampe en température et d'isotherme à l'aide du logiciel LinkSys32 (Figure.2.14)
- Un logiciel d'acquisition d'images « Replay »
- Un logiciel de traitement d'images « Image J »

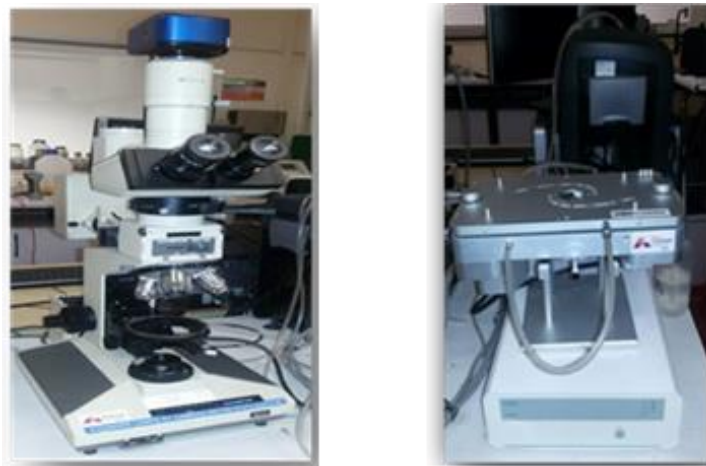


Figure.2.14: Appareil utilisé pour les essais de coalescence: Microscope optique OLYMPUS BH-2 (à gauche) et platine chauffante Linkam (à droite).

Initialement, les polymères à tester se présentent sous forme de granulés. Ces granulés sont transformés en poudre à l'aide d'un broyeur de type FRITSCH Pulverisette 14. Ensuite, par un tamiseur vibrant, nous avons séparé les grains de poudre de la même taille. La gamme de taille de poudre était comprise entre 100 μm et 700 μm .

Au début, la poudre de polymère est étalée sur le verre de platine ; puis introduite sous microscope optique pour en sélectionner deux grains pour l'essai. Il est important de noter que la forme initiale de la poudre de polymères est très hétérogène et irrégulière; Par conséquent, les grains de poudre ont été préchauffés pour lisser leurs formes et améliorer au mieux leur sphéricité. Ce travail préliminaire d'harmonisation

morphologique des grains des polymères permet ainsi d'obtenir une configuration expérimentale idéale pour le test de coalescence et le travail de modélisation qui sera présenté dans le chapitre 4. Ensuite, les grains sont refroidis et mis en contact pour initier la coalescence. Un programme thermique est imposé en réglant la rampe de chauffage ($5^{\circ}\text{C} / \text{min}$) jusqu'à 5°C en dessous du point de fusion des polymères puis on baisse la vitesse à $1^{\circ}/\text{min}$ jusqu'à la température de fusion. Une fois cette température atteinte et les conditions d'acquisition d'images (1 image /10 s) fixées, on maintient la température constante et on lance le test de coalescence.

À l'aide du logiciel de traitement d'images (Image J), on mesure la hauteur de l'interface (rayon de neck) formé par coalescence entre les deux grains à des intervalles de temps distincts de 10s. Cela permet de suivre l'évolution de l'interface au cours du temps jusqu'à stabilisation de la géométrie du grain formé.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté et décrit les différentes techniques expérimentales mises à contribution au cours de cette étude pour la caractérisation physico-chimique et thermomécanique des différents polymères considérés. Ces propriétés représentent la base d'une importante étude expérimentale sur la miscibilité des mélanges polymères qui sera présentée dans le chapitre 3.

L'étude rhéologique à l'état fondu a permis de fournir plusieurs informations sur les polymères étudiés. En effet, nous avons pu, à partir des mesures des viscosités des polymères mis en jeu dans chaque mélange de vérifier leur aptitude à être extrudé. D'autre part, les mesures à faible taux de cisaillement constituent des informations de base dans une perspective de pouvoir simuler la coalescence sans cisaillement, comme l'on peut constater dans un procédé de roto moulage. Enfin, toutes les mesures physiques et rhéologiques mises en place expérimentalement ont permis de déterminer les paramètres mécaniques nécessaires pour la modélisation et la simulation de la coalescence (viscosité, tension de surface et temps de relaxation) qui seront détaillés dans le chapitre 3.

Chapitre 3 Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA

Introduction.....	63
3.1 Cas du couple PVDF/PMMA.....	63
3.1.1 Généralités sur le couple PVDF/PMMA	63
3.1.1 Résultats des analyses thermiques par DSC	64
3.1.2 Détermination du paramètre d'interaction Flory Huggins	66
3.1.3 Résultats FTIR et WAXS.....	69
3.1.4 Application de la méthode Cole-Cole.....	74
3.2 Cas du couple ABS/PC.....	76
3.2.1 Résultats des analyses de DSC	76
3.2.2 Détermination du paramètre Flory-Huggins	77
3.2.3 Résultats des analyses par DMTA	80
3.2.4 Résultats FTIR et analyse des interactions moléculaires	81
3.2.5 Application de la méthode Cole-Cole.....	83
3.2.6 Miscibilité des mélanges en solution et effet procédé	85
3.2.7 Etude morphologique par MEB	90
Conclusion.....	93

Introduction

Ce chapitre traite de l'étude de la miscibilité des mélanges des polymères obtenus à partir de des couples PVDF/PMMA et ABS/PC. Sur sa structure, ce chapitre est scindé en deux parties traitant chacune d'un couple de polymères.

Nous commençons par présenter les résultats du calcul du paramètre d'interaction de Flory-Huggins par l'approche thermodynamique dans le but d'avoir une première estimation « rapide » des degrés d'interactions entre les polymères mis en jeu dans chaque mélange et leurs potentiels de miscibilité.

Dans une seconde étape, nous présenterons les résultats des différents essais de caractérisation décrits dans le chapitre précédent afin de les confronter aux résultats issus de l'étude thermodynamique. Ainsi, pour chaque couple, nous présenterons les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des polymères seuls et des différentes proportions des mélanges des polymères. Étant donné l'aspect amorphe du couple ABS/PC et semi-cristallin du couple PVDF/PMMA, la méthode de transition vitreuse « T_g » a été essentiellement utilisée pour le couple amorphe et le changement de la phase cristalline du PVDF pour le couple PVDF/PMMA. Par ailleurs, l'analyse des interactions moléculaires par FTIR et la méthode Cole-Cole ont permis d'apporter des informations complémentaires sur la miscibilité des polymères constituant chacun des couples.

Dans ce chapitre, nous proposerons également une nouvelle variante du mélange ABS/PC élaboré par une technique de dissolution dans un solvant et montrerons comment cela a pu améliorer la miscibilité du mélange par rapport au cas extrudé. Ces résultats seront par la suite confrontés à ceux obtenus par l'étude morphologique par MEB de la microstructure des mélanges élaborés par les deux procédés.

3.1 Cas du couple PVDF/PMMA

3.1.1 Généralités sur le couple PVDF/PMMA

L'étude des mélanges de polymères binaires contenant des polymères cristallins a suscité une attention significative tant du point de vue scientifique que technologique [110]. Les fluoro- polymères, par exemple, sont connus par leurs excellentes propriétés de protection et sont largement utilisés comme des films de protection et /ou des

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA matériaux de revêtement [2-5]. À ce titre, le PVDF présente de bonnes propriétés de stabilité thermique, une bonne résistance chimique, à l'oxydation, et à l'UV, de bonnes propriétés mécaniques. Il offre également un aspect brillant. D'autre part, le PVDF est l'un des rares polymères semi-cristallins à avoir cinq phases cristallines nommées (α , β , γ , δ et ϵ) [110, 112–116], parmi lesquelles les phases α et β sont les plus fréquemment observées [112]. Il est néanmoins très cher et on a souvent recours à le mélanger avec d'autres matériaux pour faire face à cet inconvénient [111, 117, 118]. Afin de baisser son coût, d'une part et/ou améliorer ses propriétés d'adhésion, d'autre part, il se trouve très souvent mélangé avec du PMMA [119–122]. Ce dernier présente également de nombreux avantages, tels que ses bonnes propriétés optiques. C'est l'un des polymères transparents qui se distingue par son faible poids moléculaire, sa haute transmittance, sa bonne résistance chimique à la corrosion, ainsi que ses bonnes propriétés isolantes [123]. Le PMMA est un polymère utilisé pour sa rigidité élevée et sa transparence dans diverses applications industrielles [114].

Dans la présente étude, différents mélanges PVDF/PMMA à plusieurs proportions (0 %, 10 %, 30 %, 70 %, 90 % et 100 %) ont été préparés à l'aide d'une extrudeuse monovis suivant le protocole expérimental détaillé dans le chapitre 2. Les granulés de mélanges ont fait l'objet par la suite de nombreuses caractérisations afin d'explorer la miscibilité du couple PVDF/PMMA.

3.1.1 Résultats des analyses thermiques par DSC

Les Figure 3.1 et Figure 3.2 montrent les thermo grammes DSC obtenus au cours des cycles de chauffage et de refroidissement respectivement pour les différents mélanges PVDF/PMMA. D'après la Figure 3.1, la température de fusion du PVDF seul est estimée à 172,95 °C ce qui est en accord avec la littérature qui attribue ce pic de fusion à la phase α du PVDF. D'après l'analyse des différentes courbes du cycle de chauffage, nous pouvons constater que la température de fusion du mélange PVDF/PMMA diminue avec l'augmentation de la teneur en PMMA. Par exemple, la température de fusion du mélange passe de 172,95°C pour le PVDF seul à 169,32 °C après l'ajout de 30 % de PMMA. Cependant, pour le mélange à 30% de PMMA nous constatons l'apparition de deux pics de cristallisation, qu'on peut attribuer à la présence de deux populations différentes de cristaux dans le mélange à savoir la phase α et la phase β respectivement.

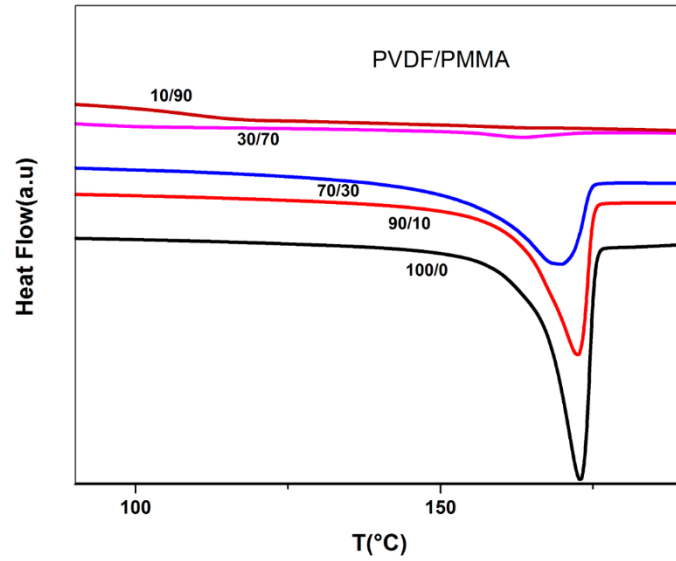


Figure 3.1 : Thermogramme DSC des mélanges PVDF/PMMA, (pics de fusion)

L'aire sous le pic de fusion représente l'énergie nécessaire pour la fusion de la phase cristalline du polymère (le taux de cristallinité de l'échantillon). Nous avons donc calculé le taux de cristallinité X_c des différents mélanges par la relation suivante:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^*} \times 100 \quad (3.1)$$

Avec ΔH_f représentant l'enthalpie de fusion du mélange mesurée expérimentalement et ΔH_f^* l'enthalpie de fusion par unité de masse du PVDF supposé 100 % cristallin, est estimée à 104,7 J/g d'après la littérature. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-1.

PVDF/PMMA (%)	100/0	90/10	70/30	30/70	10/90	0/100
$T_f(^{\circ}C)$	173	172	169	163	-	-
$\Delta H_f(J/g)$	43	39	31	2	-	-
$T_c(^{\circ}C)$	142	140	132 141	-	-	-
$\Delta H_c(J/g)$	51	46	1 0,98	-	-	
$T_g(^{\circ}C)$	-40	-40	65	83	108	114
X_c (%)	41	42	41	5	-	-

Tableau 3-1 Résultats DSC des mélanges PVDF/PMMA

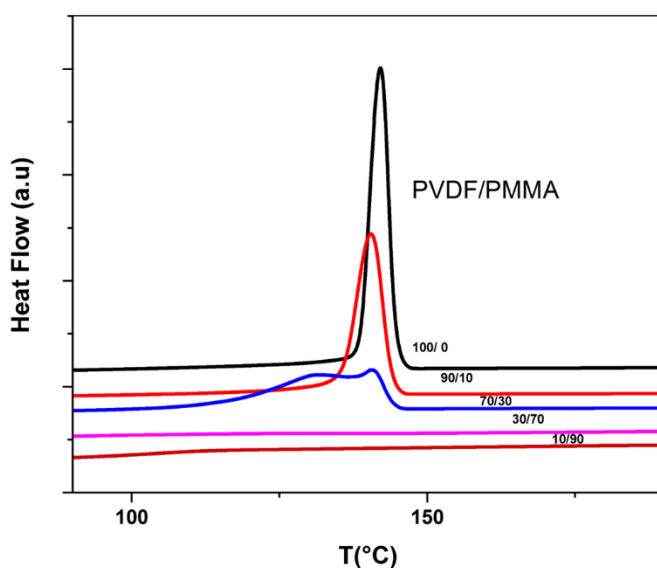


Figure 3.2 Thermogramme DSC des mélanges PVDF/PMMA, (pics de cristallisation)

À partir du tableau 3-1, nous constatons que le taux de cristallinité du mélange passe de 41% pour un mélange à 0 % de PMMA à 5 % pour un pourcentage de PMMA supérieurs à 70 %. Nous pouvons donc confirmer que le PMMA impacte la cristallisation du PVDF en la diminuant jusqu'à la disparition des pics de fusion et de cristallisation, et ce pour des pourcentages de PMMA supérieur à 70 %. Nous allons confronter ces résultats ultérieurement avec ceux obtenus par FTIR et WAXS.

3.1.2 Détermination du paramètre d'interaction Flory Huggins

Comme présenté dans la partie bibliographique, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{12} nous permet d'apprécier l'affinité entre deux polymères dans un mélange. Des interactions faibles entraînent une augmentation de χ_{12} , à l'inverse χ_{12} faible indique que les deux polymères présentent des interactions préférentielles favorisant la miscibilité. Dans le cas des mélanges où l'un des composants est semi-cristallin, l'analyse du comportement à la fusion de mélanges est un moyen important pour évaluer la miscibilité des polymères. Les considérations thermodynamiques prédisent que le potentiel chimique d'un polymère sera diminué par l'ajout d'un diluant miscible. Si le polymère est cristallisable, cette diminution du potentiel chimique entraînera une diminution du point de fusion à l'équilibre. L'étendue de la baisse du point de fusion

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA dans de tels systèmes fournit une mesure du paramètre d'interaction χ_{12} qui est décrit selon la théorie de Flory-Huggins [23, 124, 125].

Nous allons calculer ce paramètre selon l'expression proposée par Nishi et Wang [126]. En effet, les auteurs ont analysé la température de fusion d'un polymère cristallin (composant 2) en présence d'un diluant polymère (composant 1) à l'aide de l'expression de Scott [127] pour les potentiels chimiques dans un mélange de polymères binaires. L'équation résultante pour la diminution de température de fusion est:

$$\frac{1}{T_m} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{fu}V_{1u}} \chi_{12}v_1^2 + \frac{1}{T_m^0} \quad (3.2)$$

Avec : V_{1u} le volume molaire pour une unité répétitive de PMMA et qui vaut 82, 83,3 et 84 cm^3/mol pour un isotactique, atactique et syndiotactique PMMA respectivement; V_{2u} est le volume molaire d'une unité répétitive de PVDF et qui vaut 36,4 cm^3/mol , R est la constante des gaz parfaits (1,99 cal/mol K) ; ΔH_{fu} est l'enthalpie molaire de fusion d'une unité répétitive de PVDF et vaut 1,60 kcal/mol, T_m est la température de fusion du mélange (K), T_m^0 est la température de fusion du PVDF seul et vaut 445,95 K (mesurée par DSC). χ_{12} est le paramètre d'interaction v_1 est la fraction volumique du PMMA dans le mélange.

A partir de l'équation (3.2), nous avons calculé le paramètre d'interaction pour les mélanges PVDF/PMMA (90/10, 70/30 et 30/70) sachant que le PMMA que nous avons utilisé était atactique (PMMA commerciale), la valeur de V_{1u} est alors égale à 83,3 cm^3/mol .

Les résultats de calcul du paramètre d'interaction sont regroupés dans le tableau suivant :

v_1	0,08	0,25	0,59
v_1^2	0,007	0,06	0,34
$T_m(\text{K})$	445	442	436
χ_{12}	-0,56	-0,54	-0,26

Tableau 3-2 Variation du paramètre d'interaction en fonction de la fraction volumique du PMMA dans le mélange PVDF/PMMA

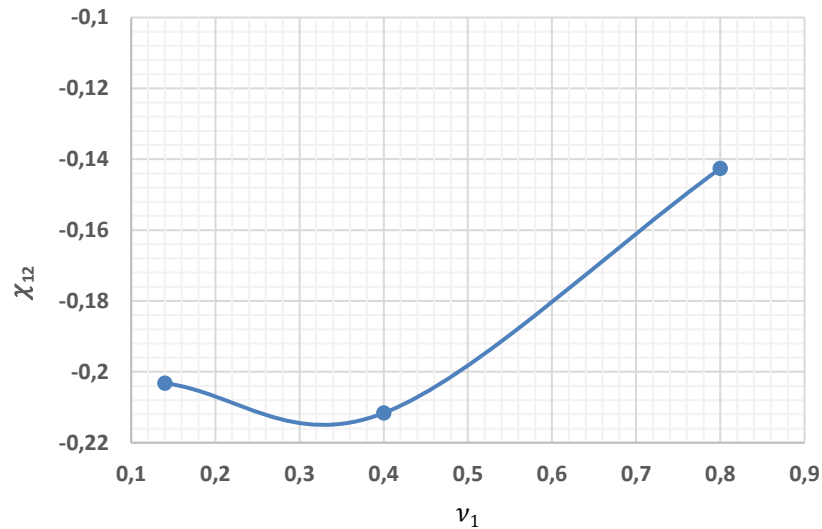


Figure 3.3 Variation du paramètre d'interaction χ_{12} en fonction de la fraction volumique du PMMA ν_1 dans les mélanges PVDF/PMMA

Les résultats des calculs de χ_{12} pour $0,1 < \nu_1 < 0,7$ donnent une valeur négative pour tout l'intervalle. Un paramètre d'interaction négatif indique que le mélange PVDF/PMMA est thermodynamiquement stable à l'état fondu; ce qui nous permet donc de supposer que les deux composants sont miscibles. En effet, ceci est expliqué par le fait que dans ce cas-là, les forces adhésives entre les deux polymères 1 et 2 sont plus importantes que les forces cohésives entre polymère 1/polymère1 et polymère 2/polymère 2) [128]. Cependant, nous pouvons observer à partir de la Figure 3.3 que pour une fraction volumique de PMMA comprise entre 0,32 et 0,36, le paramètre d'interaction présente la valeur la plus faible du domaine. Nous pouvons donc supposer que cet intervalle présente un optimum de composition pour l'obtention d'un mélange PVDF/PMMA le plus thermodynamiquement stable. Par ailleurs, nous pouvons constater que pour des fractions de PMMA comprises entre 0 et 50 %, le paramètre d'interaction fluctue très peu autour de la valeur -0,2. Toutefois, lorsque la proportion volumique dépasse 50%, le paramètre χ_{12} diminue (en valeur absolue). Notons tout de même, que ces constatations méritent d'être approfondies et confirmées sur d'autres proportions de mélanges.

3.1.3 Résultats FTIR et WAXS

Dans ses travaux sur la structure des mélanges PVDF et PMMA, Yoshida [120] était parmi les premiers à proposer d'étudier la miscibilité de ces deux polymères en explorant la voie de la cristallisation du mélange. L'influence du PMMA sur les phases cristallines du PVDF a été étudiée principalement par FTIR mais également par WAXS qui a permis de confirmer les résultats. En premier lieu, il est intéressant de savoir quelles phases cristallines se trouvent dans le PVDF pur. En se basant sur les travaux issus de la littérature [115, 129], nous avons pu regrouper à partir des spectres PVDF et PMMA les pics représentatifs dans le Tableau 3-3.

	PMMA	PVDF		
	(cm ⁻¹)	phase α (cm ⁻¹)	phase β (cm ⁻¹)	phase γ (cm ⁻¹)
C-H	2951			
C=O	1721			
CH ₃	1449			
O-CH ₃	1159			
CH ₂		3022, 2980		
C-F		840		
		489, 614, 766, 795, 855, 976	445, 510, 840, 1279	431, 512, 776, 812, 833, 840, 1234

Tableau 3-3 : Pics représentatifs des spectres de PMMA et PVDF [115, 129]

Les figures 3.4 et 3.5 montrent les spectres infrarouges obtenus respectivement pour le PVDF et le PMMA à partir de 16 scans sur des films de polymères. Si on se réfère aux travaux de Martins *et al* [115], les pics indiqués ci-dessus dans le cas du PVDF sont représentatifs des trois phases différentes, γ étant le plus difficile à différencier. En comparant avec le spectre du PVDF (Figure 3.4), on peut déduire que les phases α et β sont présentes dans l'échantillon du PVDF analysé. En effet, on peut distinguer des pics caractéristiques de la phase β : un pic à 840 cm⁻¹ et à 1279 cm⁻¹. D'autre part, des pics typiques pour la phase α (855 cm⁻¹ et 976 cm⁻¹) sont également trouvés. Les pics relatifs à la phase γ (comme 833 cm⁻¹ ou 1234 cm⁻¹) n'apparaissent pas dans le spectre

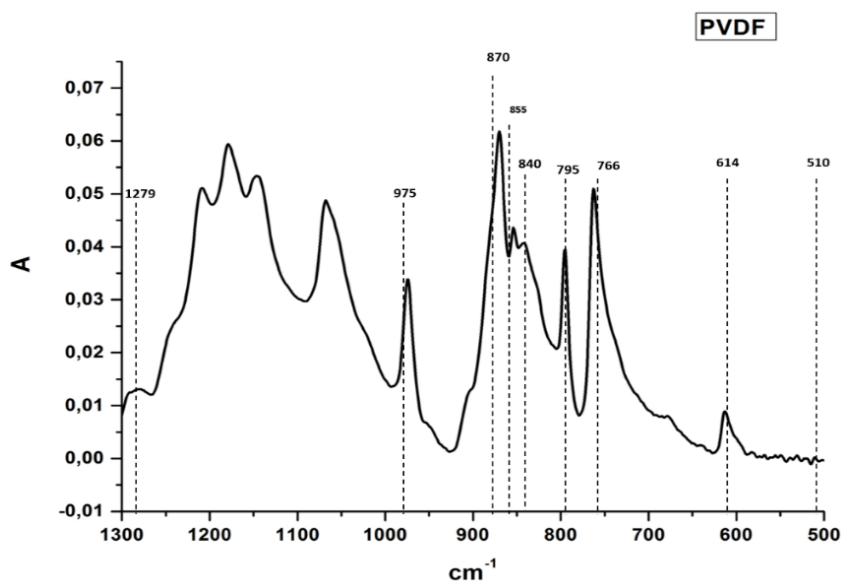


Figure 3.4 Pics représentatifs du PVDF, analyse infrarouge du PVDF

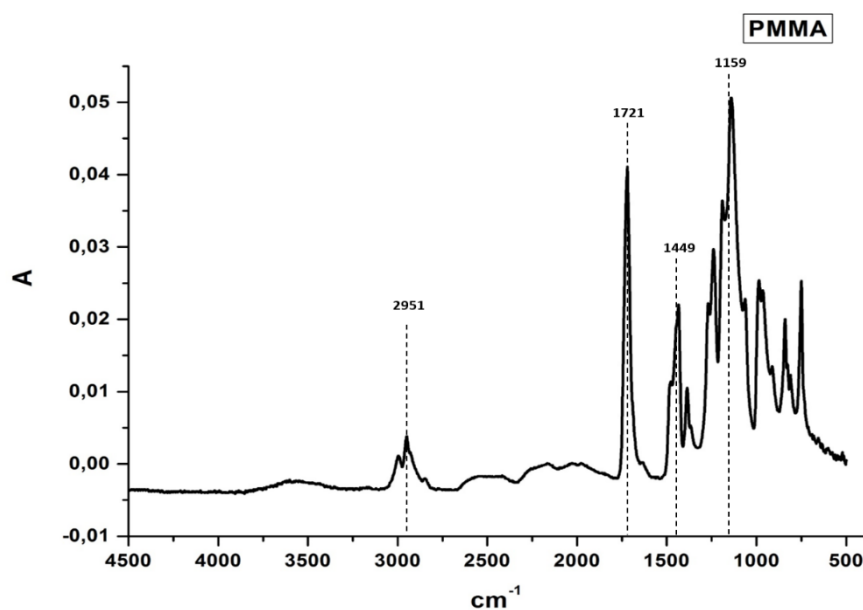


Figure 3.5 Pics représentatifs du PMMA, analyse infrarouge du PMMA

A partir de la Figure 3.6, en comparant le spectre infrarouge du PVDF seul avec les différents mélanges PVDF/PMMA, nous constatons que les pics caractéristiques de la phase β (840 cm^{-1} et 1279 cm^{-1} essentiellement) apparaissent dans les mélanges PVDF/PMMA jusqu'à une proportion de 30 % de PMMA. Au-delà de cette proportion, les pics représentatifs de la phase

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA

β disparaissent. Les bandes correspondantes à la phase α diminuent en intensité ou disparaissent (614 cm^{-1} , 766 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 855 cm^{-1} et 976 cm^{-1}). A partir de cette première constatation, nous pouvons déjà dire que le PMMA impacte la cristallisation du PVDF.

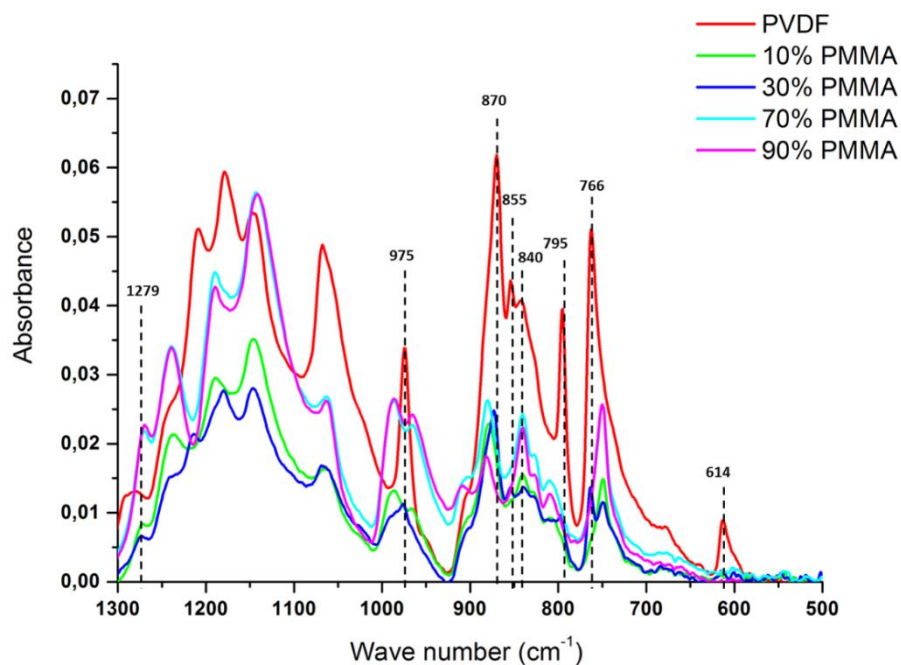


Figure 3.6 Comparaison des spectres IR des mélanges PVDF/PMMA et du PVDF

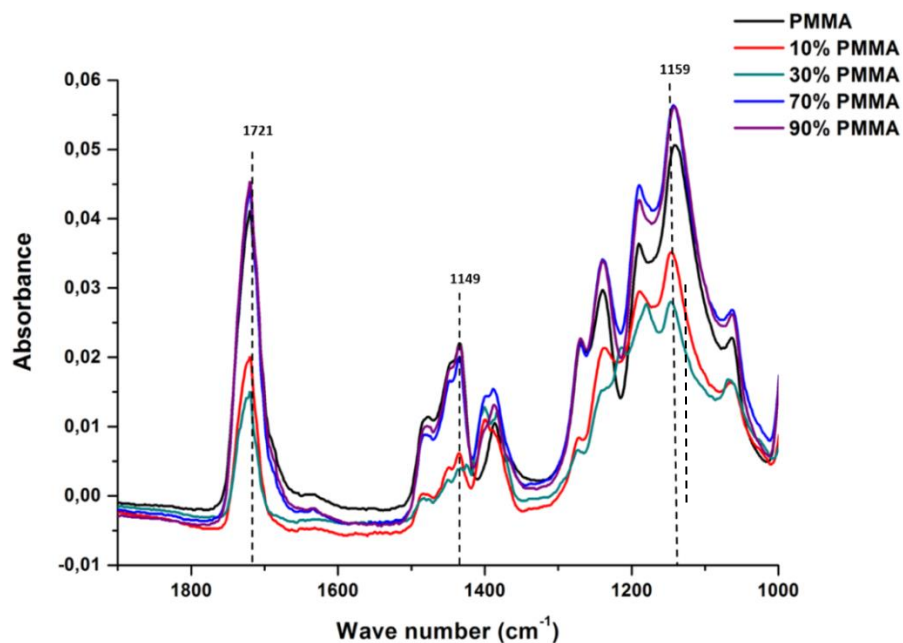


Figure 3.7 Comparaison des spectres IR des mélanges PVDF/PMMA et du PMMA

À partir de la Figure 3.7, on peut voir que la fréquence d'élongation à 1721 cm^{-1} , qui correspond au groupement C=O du PMMA, est décalée dans les mélanges PVDF/PMMA. Ce décalage est dû aux interactions spécifiques entre le groupement carbonyle du PMMA C=O et le groupement CH₂ du PVDF, ce qui est révélateur de la formation du mélange [114].

Afin de confirmer le changement dans la phase cristalline du PVDF avec de l'ajout du PMMA, il a été utile d'effectuer une analyse de diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) sur les différents mélanges PVDF/PMMA.

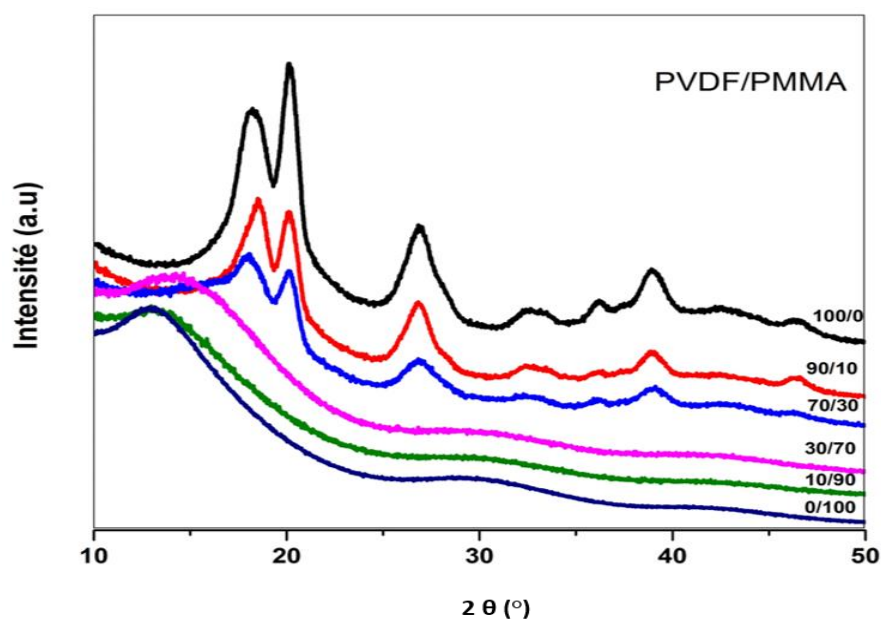


Figure 3.8 Analyse WAXS des différents mélanges de PVDF/PMMA

La Figure 3.8 présente les spectres de rayons X diffractés aux grands angles (WAXS) des matériaux purs PVDF et PMMA et des différents mélanges. Selon la courbe du PVDF seul, on peut distinguer les pics de diffraction suivants: $18,18^\circ$, $26,98^\circ$, et $46,43^\circ$ correspondant aux diffractions dans les plans (0 2 0), (0 2 1), (2 2 0) respectivement, toutes caractéristiques de la phase α . On retrouve également un pic à $20,11^\circ$ correspondant au plan (1 1 0) caractéristique de la phase β . Le PMMA pur présente une phase amorphe qui se caractérise par deux courbures amorphes : la première est la plus grande et centrée à $2\theta = 13^\circ$ et la deuxième est la plus petite bosse à $2\theta = 30^\circ$.

À partir de l'analyse des différentes courbes en fonction de la teneur en PMMA, on a pu constater que le pic à $46,43^\circ$ caractéristique de la phase α disparaît quand le pourcentage de PMMA atteint 30 %. Le pic à $20,10^\circ$ en référence aux diffractions dans le plan (1 1 0) et (2 0 0) caractéristique de la phase β quant à lui connaît une diminution progressive (sans disparition) de l'intensité relative du pic naissant. Cela montre que les mélanges présentent toujours des cristaux de la phase β du PVDF et cela jusqu'à une teneur en PMMA de 30 %. Au-delà, on n'observe plus de pics caractéristiques des phases cristallines α et β et la courbure amorphe devient de plus en plus évidente au fur et à mesure que la proportion du PMMA augmente. Ce constat illustre bien le niveau important des interactions entre les deux polymères et le comportement de cristallisation du PVDF qui aurait été affecté par l'addition de PMMA.

Afin de confirmer ce dernier résultat, nous avons utilisé la relation proposée par Martin *et al* [115] pour déterminer la quantité de la phase β dans le PVDF seul, donnée par :

$$F(\beta) = \frac{A_\beta}{\frac{K_\beta}{K_\alpha} A_\alpha + A_\beta} \quad (3.3)$$

Avec $F(\beta)$ représente la teneur de la phase β , A_β et A_α sont respectivement les absorbances à 766 cm^{-1} et 840 cm^{-1} , K_β et K_α les coefficients d'absorption correspondant aux nombres d'onde respectifs $6,1 \cdot 10^4$ et $7,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^2 / \text{mole}$.

Tout calcul fait, nous obtenons $F(\beta) = 44,88 \%$

Par analogie, nous avons calculé la teneur en phase β dans le mélange PVDF/PMMA à 10 % de PMMA.

Le résultat obtenu est $F(\beta) = 72,74 \%$. Cela montre que la teneur en phase β augmente pour un pourcentage de PMMA égal à 10 %.

Nous avons également calculé $F(\beta)$ pour le mélange à 30 % PMMA afin de comparer avec le résultat à 10 % PMMA, le résultat donne : $F(\beta) = 50,35\%$

Nous pouvons voir clairement que la teneur en β diminue dès qu'on dépasse 10 % de PMMA. Ce résultat montre bien que le pourcentage de 10 % de PMMA favorise la cristallisation de PVDF en phase β mais au-delà de ce pourcentage, le PMMA aurait un

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA

effet contraire en freinant la cristallisation du mélange. Cette déduction est en accord avec les résultats des analyses thermiques DSC en lien avec la disparition totale des pics de cristallisation et de fusion à partir de 70 % de PMMA. Ceci indique ainsi l'implication des molécules PMMA dans le processus de cristallisation du PVDF. En effet, la diminution de la cristallisation du PVDF avec l'ajout du PMMA peut être expliquée par le fait que la diffusion du PVDF vers la surface cristalline, aurait été entravée par les interactions avec le PMMA [110, 112–114, 129, 130]. Ce constat illustre la bonne miscibilité entre le PVDF et le PMMA.

3.1.4 Application de la méthode Cole-Cole

Dans cette partie, la miscibilité des différents mélanges est étudiée par la méthode Cole-Cole dont le principe a été expliqué dans le chapitre 1 en se basant sur les résultats du comportement rhéologique des polymères à l'état fondu.

- **Détermination du domaine linéaire**

Pour simplifier l'étude, on suppose que les polymères purs présentent un comportement viscoélastique linéaire (VEL) dans la région de faible déformation, ce qui se traduit par la non dépendance des modules élastique G' et de perte G'' de la déformation appliquée [131]. La figure 3.9 montre l'évolution de G'' en fonction de la déformation appliquée (de 0,1 à 100 %) à 220 °C et à une fréquence $f = 100$ Hz, pour les différents mélanges PVDF/PMMA (0%, 30%, 70% et 100%). On peut observer la présence des "plateaux" correspondant au comportement viscoélastique linéaire des matériaux. Lorsque la déformation appliquée dépasse la valeur critique, le module de cisaillement chute brutalement. D'après la figure 3.9, les mélanges PVDF/PMMA montrent un régime linéaire jusqu'à une déformation maximale de 10 %. Ainsi, dans ce qui suit, toutes les mesures seront effectuées avec un balayage en fréquence en utilisant une très faible déformation de l'ordre de 0,1 %.

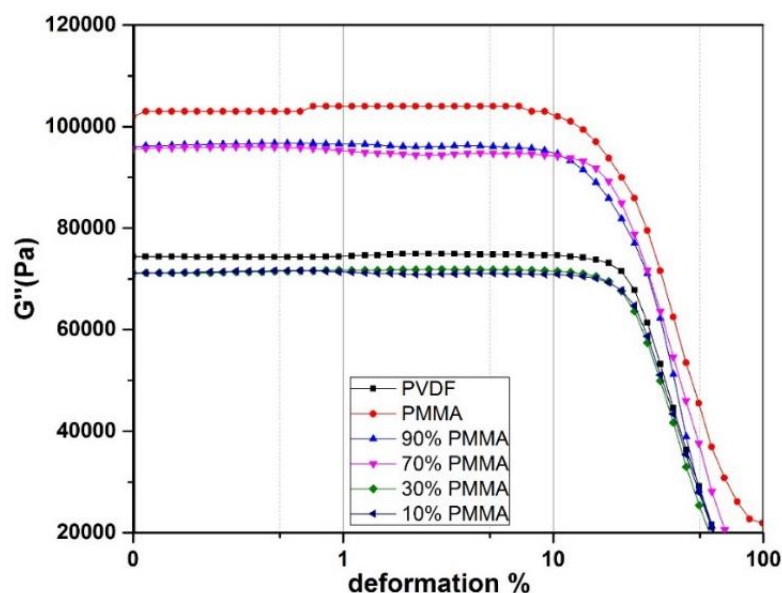


Figure 3.9 Détermination du domaine linéaire pour PVDF/PMMA (0 %, 10 %, 30 %, 70 %, 90 % et 100 %) ($f = 100$ Hz, $T = 220$ °C)

• Diagramme Cole-Cole

La méthode, appelée Cole-Cole représentant la relation entre les parties réelle, η' et imaginaire η'' de la viscosité complexe, permet d'apprécier le niveau de miscibilité des mélanges de polymères. En effet, si les courbes $\eta'' = f(\eta')$ sont assez lisses et ont la forme d'un demi-cercle, le mélange peut être qualifié de miscible et homogène. Cependant, l'apparition d'écarts ou de points désordonnés sur la courbe peut refléter une faible homogénéité des composants des mélanges [132].

La Figure 3.10 montre le diagramme Cole-Cole pour les différents mélanges PVDF/PMMA à 220 °C. L'analyse des différentes courbes montre que celles-ci se présentent sous la forme d'un demi-cercle et ce pour toutes les proportions. Ce constat montre ainsi une bonne homogénéité des mélanges. Cette analyse complémentaire confirme les résultats préalablement obtenus par l'analyse thermique par DSC, et par FTIR et WAXS.

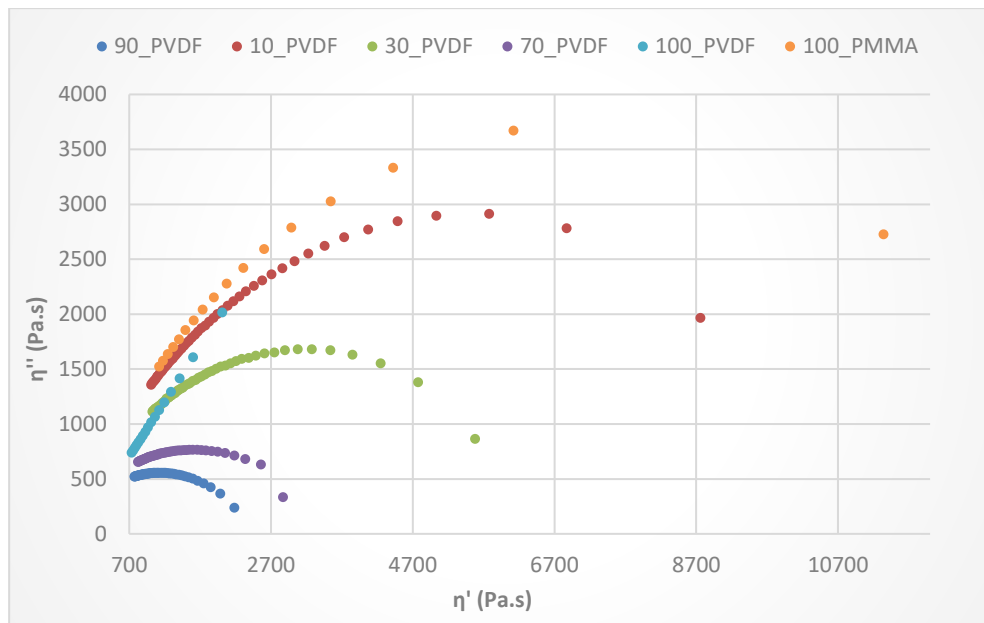


Figure 3.10 Diagramme Cole-Cole pour les mélanges PVDF/PMMA

3.2 Cas du couple ABS/PC

Dans un premier temps, nous présenterons les résultats des mélanges ABS/PC préparés par extrusion bivis à deux pourcentages différents 30/70 et 70/30.

3.2.1 Résultats des analyses de DSC

La Figure 3.11 présente les thermogrammes DSC obtenus pour les différents mélanges ABS/PC préparés par extrusion bivis suivant le protocole expérimental présenté dans le chapitre 2. Nous pouvons constater que les deux mélanges (30%ABS/70%PC et 70%ABS/30%PC) affichent deux transitions vitreuses dans le domaine des hautes températures. Le PC et l'ABS ont une température de transition vitreuse (T_g) respectivement de 142 °C et de 110 °C. Etant donné la faible teneur en polybutadiène dans le système, la transition vitreuse relative à cette phase ne peut être détectée par DSC. Le mélange riche en PC (70 %) affiche deux transitions vitreuses de 107 °C et 138 °C. Le second mélange riche en ABS quant à lui affiche des transitions de 108 °C et 137 °C. Le fait que le système polymérique préparé montre deux transitions vitreuses est synonyme que les deux composants ne sont pas miscibles. Cependant, comme ces deux pics sont décalés par rapport à celles du PC et de l'ABS on peut supposer que les deux phases sont faiblement miscibles. Il est synonyme donc d'une miscibilité partielle

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA entre le PC et l'ABS. Selon le travail de Chun *et al* [133], les nouvelles transitions observées à 107 °C et 138 °C pour le premier mélange à 30 % d'ABS et 108 °C et 137 °C pour le mélange à 70 % de PC, correspondent à la miscibilité de la phase PC avec la phase SAN. Cependant, afin de confirmer ce premier résultat, nous allons d'une part, calculer à l'aide des Tg obtenues par DSC le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{12} pour le système ABS/PC, et d'autre part, analyser d'une manière plus approfondie les Tg des mélanges à basse température à l'aide d'une analyse DMTA.

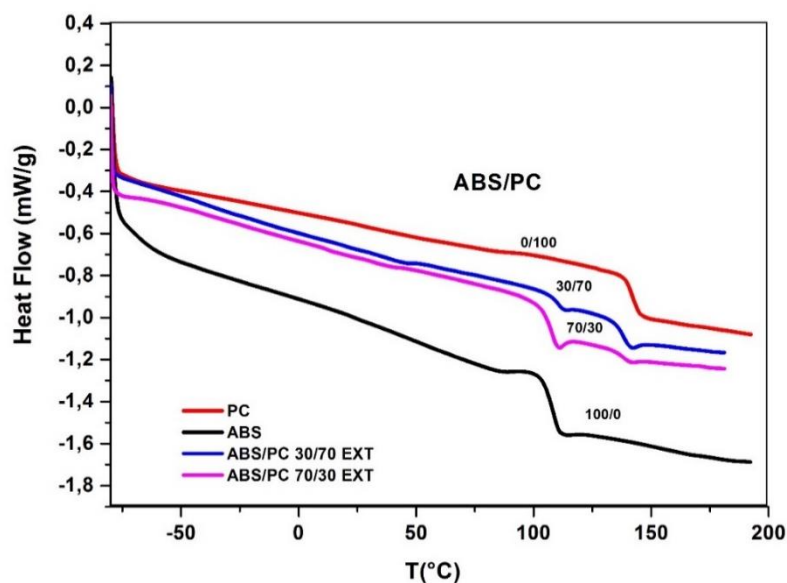


Figure 3.11 Resultas DSC du flux de chaleur en fonction de la temperature obtenus pour les mélanges ABS/PC extrudés (0%, 30%, 70% et 100% en ABS)

3.2.2 Détermination du paramètre Flory-Huggins

La miscibilité partielle du couple ABS/PC se traduit par la coexistence de phases riches en PC avec des inclusions d'ABS (principalement des chaines de SAN avec un faible poids moléculaire) et de zones riches en ABS caractérisées par la présence de chaines de PC inclus dans la matrice SAN [134]. Il est possible donc de déterminer la fraction massique apparente du PC dans la phase riche en PC ainsi que dans celle riche en ABS en utilisant l'équation de Fox [135] souvent employée pour prédire la Tg d'un mélange de polymères :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (3.4)$$

Avec w_1, w_2 les fractions massiques, et T_{g1}, T_{g2} les transitions vitreuses, des constituants 1 et 2 respectivement, dans notre cas le 1 fait référence au PC et 2 à l'ABS. L'équation peut être modifiée pour donner les équations (3.5) et (3.6) :

$$w'_1 = \frac{T_{g1}(T_{g1,b} - T_{g2})}{T_{g1,b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (3.5)$$

Avec w'_1 est la fraction massique apparente du polymère 1 dans la phase riche en polymère 1, $T_{g1,b}$ est la T_g du polymère 1 dans le mélange.

$$w''_1 = \frac{T_{g1}(T_{g2,b} - T_{g2})}{T_{g2,b}(T_{g1} - T_{g2})} \quad (3.6)$$

De même, w''_1 représente la fraction massique du polymère 1 dans la phase riche en polymère 2, $T_{g2,b}$ est T_g observée du polymère 2 dans le mélange.

En appliquant les équations (3.5) et (3.6) d'une part et en utilisant les résultats de la DSC pour les transitions vitreuses des mélanges d'autre part, nous avons calculé dans un premier temps la fraction massique apparente du PC dans les zones riches en PC et ABS respectivement et les résultats sont présentés dans le Tableau 3-4.

En utilisant, les fractions volumiques apparentes ϕ'_i et ϕ''_i (calculées à partir des fractions massiques apparentes) nous allons, à partir du potentiel chimique d'un mélange (équations (3.7) et (3.8)), estimer le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ_{12} [23]. Le potentiel chimique $\Delta\mu_i$ d'un mélange de composants i , et qui est exprimé de la manière suivante :

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) \phi_2 + m_1 \chi_{12} \phi_2^2 \quad (3.7)$$

$$\frac{\Delta\mu_2}{RT} = \ln \phi_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) \phi_1 + m_2 \chi_{12} \phi_2^2 \quad (3.8)$$

Où m_i représente le degré de polymérisation du composant i .

A l'équilibre, le potentiel chimique de chaque composant doit être le même dans chaque phase. Les deux phases sont désignées par le symbole ' et ', on a alors :

$$\Delta\mu_1' = \Delta\mu_1'' \quad \text{et} \quad \Delta\mu_2' = \Delta\mu_2''$$

Donc l'équation (3.7) va donner :

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{\phi_1''}{\phi_1'} + \left(1 - \frac{m_1}{m_2}\right) (\phi_2'' - \phi_2')}{m_1 (\phi_2'^2 - \phi_2''^2)} \quad (3.9)$$

Et l'équation (3.8) va donner :

$$\chi_{12} = \frac{\ln \frac{\phi_2''}{\phi_2'} + \left(1 - \frac{m_2}{m_1}\right) (\phi_1'' - \phi_1')}{m_2 (\phi_1'^2 - \phi_1''^2)} \quad (3.10)$$

Les degrés de polymérisation m_1 et m_2 sont extraits de la littérature [136] et leur valeurs sont de 48,4 et 285,6 respectivement, tel que le 1 fait référence au PC et 2 à l'ABS. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

ABS/ PC	T_{g1b}	T_{g2b}	Phase riche en PC				Phase riche en ABS				χ_{12}
	(K)	(K)	w_1'	w_2'	ϕ_1'	ϕ_2'	w_1''	w_2''	ϕ_1''	ϕ_2''	
0/100	-	415	1	0	1	0	-	-	-	-	-
30/70	380	411	0,91	0,08	0,89	0,101	0,11	0,88	0,096	0,90	0,026
70/30	381	410	0,96	0,03	0,95	0,043	0,11	0,88	0,097	0,90	0,028
100/0	383	-	-	-	1	0	0	1	-	-	-

Tableau 3-4 : Paramètres d'interaction χ ainsi que les fractions massiques et volumiques apparentes du PC et de l'ABS dans les mélanges ABS/PC (0, 30, 70 et 100%)

Par ailleurs, le paramètre critique $(\chi_{12})_c$ est donné par la relation suivante [137] :

$$(\chi_{12})_c = 1/2 \left(m_1^{1/2} + m_2^{1/2} \right)^2 \quad (3.11)$$

En général, on admet que si le paramètre d'interaction χ_{12} est inférieure à χ_c , le mélange devient homogène et ne connaît pas de séparation de phase. Dans notre cas, χ_c est égal à 0,02. Les valeurs de χ_{12} indiquées dans le Tableau 3-4 sont légèrement supérieures à χ_c mais restent très faibles et proches de ce dernier ce qui permet donc de suggérer que le mélange est partiellement miscible.

3.2.3 Résultats des analyses par DMTA

Sur la Figure 3.12, la variation du module de perte avec la température révèle que la transition du PC est d'environ 145 °C, l'ABS quant à lui affiche deux transitions à - 82 °C et à 106 °C correspondant aux transitions des phases butadiène et SAN, respectivement.

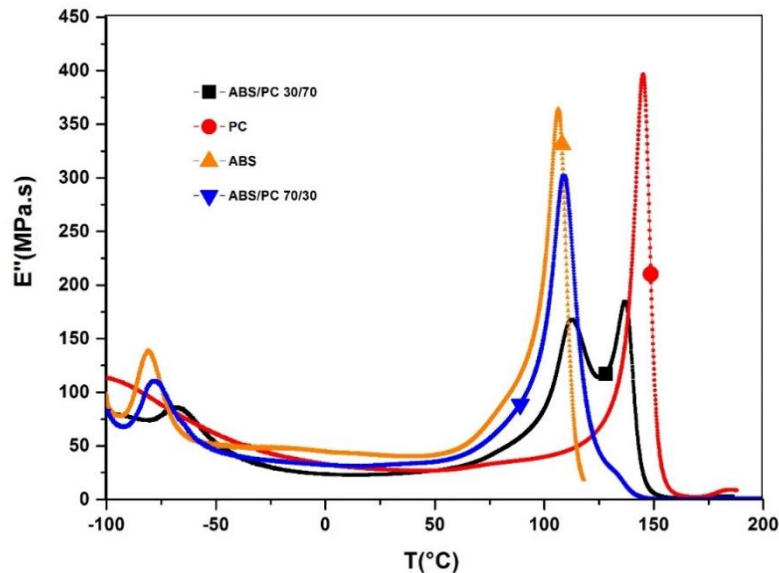


Figure 3.12. Résultats DMTA obtenus pour les mélanges ABS/PC extrudés (0%, 30%, 70% et 100%)

L'analyse de la courbe DMTA des mélanges extrudés (Figure 3.12) montre que les pics de la région haute température dans les mélanges ont été décalés par rapport à ceux des polymères initiaux. En effet, les transitions des mélanges ABS / PC présentent trois transitions. Le premier mélange avec 70 % de PC affiche des transitions à - 71 °C, 113 °C et 136 °C. Le mélange avec 30 % de PC présente des transitions à -78 °C, 109 °C et 132 °C. On remarque que les changements observés à haute température sont aussi importants que ceux observés à basse température. Cependant, contrairement aux résultats de la littérature obtenus par Chun *et al* [133], nous avons également observé dans les régions à basse température, des transitions à -72 °C et -78 °C. Ces changements sont attribuables à une légère interaction entre les phases butadiène de l'ABS et le polycarbonate, ce qui n'a pas été observé auparavant. Nous constatons aussi une diminution de l'intensité du pic du module de cisaillement G'' due à l'absorption d'énergie, confirmant ainsi la création de nouveaux liens et interactions.

3.2.4 Résultats FTIR et analyse des interactions moléculaires

La Figure 3.13 présentent les spectres infrarouges des mélanges ABS / PC obtenus par extrusion (notez que les mêmes spectres sont présentés dans différents intervalles de nombre d'ondes afin de mieux observer les pics).

Les mélanges extrudés montrent des spectres plus similaires à ceux du composant prédominant dans le mélange. Par exemple, les mélanges avec 70 % d'ABS montrent un spectre similaire à l'ABS, alors que le mélange avec 70 % de PC présente un spectre plus proche de celui du PC. Toutefois, l'analyse des différents spectres obtenus montre un décalage des pics des mélanges par rapport aux pics des matériaux seuls. Le décalage des pics dans les mélanges de polymères est un phénomène synonyme d'interaction entre les deux composants du mélange indiquant ainsi un degré de miscibilité [138]. Par exemple dans la région de 1100 à 1300 cm^{-1} (à 1218 cm^{-1}) ce dernier pic caractéristique de la liaison *Carbonate aryl-O-aryl C-O* du PC est décalé jusqu'à 1223 cm^{-1} pour dans le cas du mélange ABS/PC 30/70. On observe également dans la région de 1700 à 1800 cm^{-1} un décalage du pic à 1766 cm^{-1} caractéristique de la liaison *C=O* du PC jusqu'à 1770 cm^{-1} pour le mélange à 30 % PC. Dans l'intervalle de 1450 à 1550 cm^{-1} , le pic de la liaison *C aromatique* est aussi légèrement décalé dans les deux mélanges.

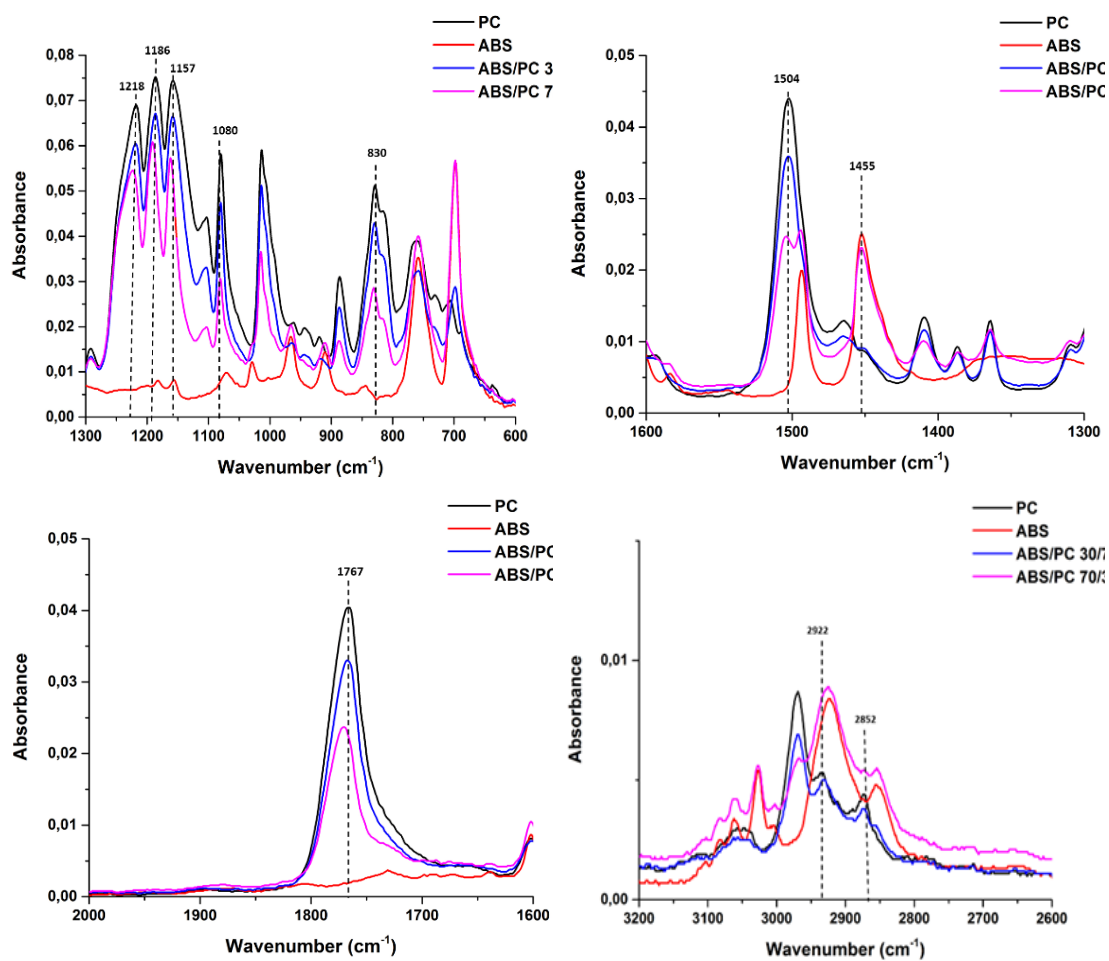


Figure 3.13 : Spectre infrarouge des mélanges ABS/PC extrudés, de 600 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1}

Le Tableau 3-5 regroupe les pics les plus représentatifs du PC et de l'ABS ainsi que des mélanges pour qui un décalage significatif a été observé.

	PC (cm ⁻¹)	ABS (cm ⁻¹)	ABS/PC 30/70 EXT (cm ⁻¹)	ABS/PC 70/30 EXT (cm ⁻¹)
C-H	829	843		830
Trans-2-butene-1,4-diyl (PB)	--	966	962	
O-C-O	1013	--	1014	1014
Carbonate C-O	1158		1162	
C-O stretch ester/ether	1186		1190	
C-C-C	1080	--	1080	1081
Carbonate aryl-O-aryl C-O	1218		1223	1219
CH-in butadiene	--	1455	--	1454
Aromatic C	1502	1494	1503	1493, 1504
C=O	1767	--	1767	1770
C=N	--	2239	--	2239
C-CH ₃	2969	--	2971	2969
C-H, CH ₂	--	2855, 2922	2855, 2933	2855, 2926

Tableau 3-5: Pics caractéristiques des mélanges ABS/PC extrudés

3.2.5 Application de la méthode Cole-Cole

♦ Vérification du domaine linéaire

Par analogie à ce qui précède, nous avons déterminé le domaine linéaire pour le couple ABS/PC. La Figure 3.14 montre l'évolution du module de perte en fonction de la déformation appliquée dans la plage 0,1 - 100 % à 220 °C et une fréquence $f = 100$ Hz dans le cas des mélanges ABS/PC (0 %, 30 %, 70 % et 100 %). A l'issue de cette première étape, nous avons retenu une déformation égale à 0,1% pour la suite de nos essais.

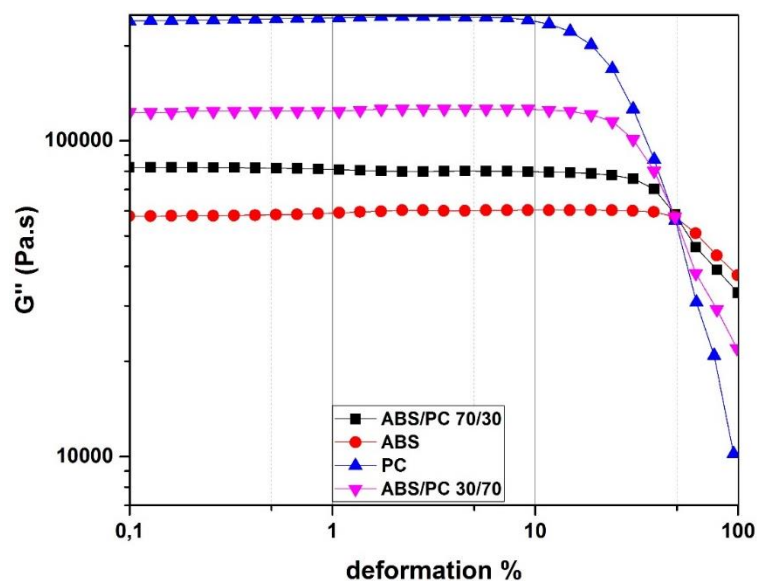


Figure 3.14 : Détermination du domaine linéaire pour les mélanges ABS/PC ($f = 100$ Hz, $T = 220$ °C).

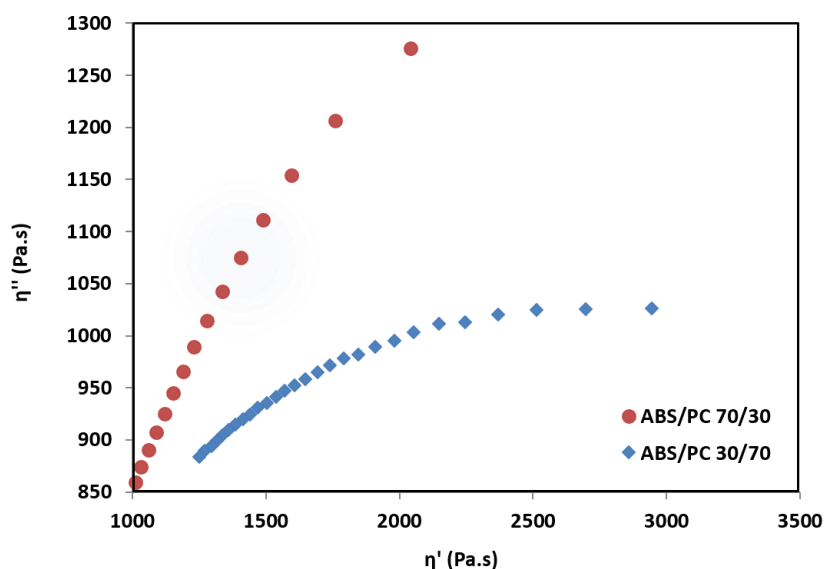


Figure 3.15 Variation de la partie imaginaire (η'') en fonction de la partie réelle (η') de la viscosité complexe pour les mélanges ABS/PC extrudés, diagramme de Cole-Cole

La Figure 3.15 présente la courbe Cole-Cole obtenue pour les mélanges ABS/PC. Comme l'on peut constater, la courbe du mélange à 30 % d'ABS se présente sous forme d'un demi-cercle, ce qui n'est pas tout à fait le cas pour le deuxième mélange avec 70 % d'ABS qui manifeste une certaine déviation. A partir de là, et des résultats de l'analyse thermique (DSC et DMTA), nous constatons que le mélange majoritaire en

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA

PC présente une meilleure miscibilité que celui où l'ABS est composant majoritaire. En effet, étant donné que la phase SAN de l'ABS est miscible avec le PC, la présence de ce dernier favorise la création de liens et d'interactions pour phase miscible dans le système polymérique en réduisant ainsi la proportion de particules de polybutadiène présentes dans le mélange final et qui forme la phase immiscible de ce dernier vu qu'elles interagissent pas avec le PC.

À partir des résultats des sections précédentes nous avons confirmé la miscibilité partielle existante entre les polymères ABS et PC avec une meilleure interaction dans le cas où le PC est composant majoritaire dans le mélange. Dans le but d'améliorer la miscibilité entre ces deux matériaux, nous avons tenté une autre voie de mélange. Nous avons proposé la dissolution des deux polymères dans un solvant en commun, comme l'on va détailler dans la section suivante.

3.2.6 Miscibilité des mélanges en solution et effet procédé

Nous avons procédé à la préparation des mélanges ABS/PC en solution avec les mêmes proportions que le cas extrudé (30/70 et 70/30). La mise en solution de l'ABS et du PC nécessite de trouver un solvant en commun pour les deux polymères à mélanger. En l'occurrence, le Tétrahydrofurane (THF) qui a été utilisé pour la dissolution avec une concentration de 4 g de polymères /2 dl de solvant. La solution a été mise sous agitateur magnétique pendant 24h afin d'assurer un meilleur mélange, ensuite mise dans des boîtes pétri pour étuvage à une température de 70 °C (température supérieure à la température d'ébullition du solvant) afin de s'assurer de la disparition totale du solvant. Des films de mélanges ABS/PC sont finalement récupérés pour caractérisation afin d'établir une étude comparative avec les mélanges extrudés.

- **Résultats de la transition vitreuse pour les mélanges en solution**

Dans le cas des mélanges obtenus par dissolution, les résultats DMTA du mélange à 70 % de PC (Figure 3.16), présente deux pics de transition: l'un à basse température à -76 °C et l'autre à 84 °C, contrairement au même mélange extrudé qui affichait trois transitions. Il en est de même pour le second mélange avec 70 % d'ABS où l'on détecte une première transition à -76 °C et une seconde à 74 °C. A partir de ces résultats et en comparant avec les résultats DMTA pour les mélanges extrudés, l'obtention d'un seul pic de Tg dans le domaine des hautes températures pour les mélanges obtenus par

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA

dissolution traduit une amélioration de la miscibilité entre le PC et l'ABS par rapport au cas extrudé. D'autre part, une diminution significative de T_g est observée pour les mélanges en solution. Cette diminution peut être expliquée par la présence de quelques traces de solvant qui aurait pu jouer le rôle de plastifiant, abaissant ainsi la T_g du mélange [139, 140].

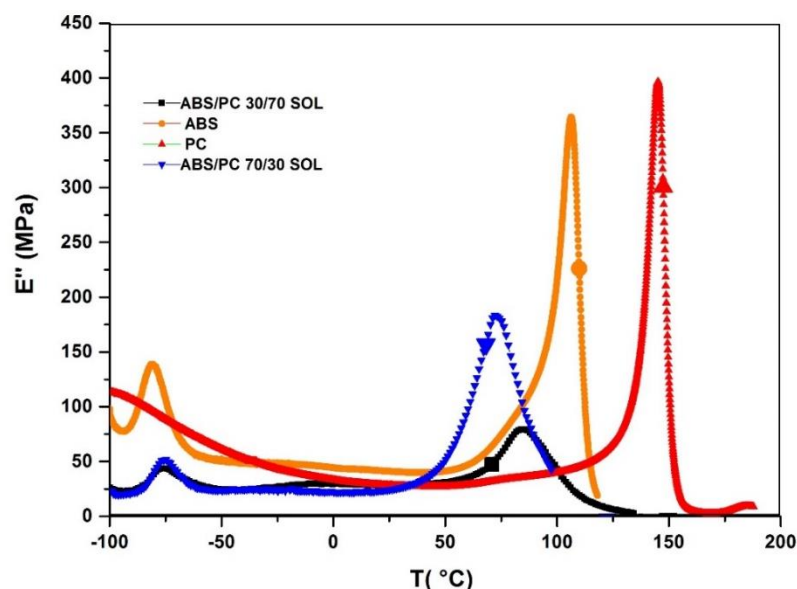


Figure 3.16 : Résultats DMTA obtenus pour les mélanges ABS/PC préparés en solution (0 %, 30 %, 70 % et 100 %)

Les résultats obtenus par DSC sur les différents mélanges ont confirmé ceux issus de l'analyse DMTA. En effet, les mélanges extrudés présentent aux températures élevées, deux valeurs de T_g (Figure 3.11) alors qu'avec le mode de dissolution (Figure 3.17), une seule T_g a été observée pour les deux mélanges, 99 °C pour le mélange à 30 % de PC et 109 °C pour le mélange à 70 % de PC. Cette propriété est due à la miscibilité du PC avec la phase SAN de l'ABS qui se traduit par des décalages de températures de transition vitreuse dans le domaine des hautes températures. Dans le cas des résultats de nos travaux, en premier lieu, on remarque que les transitions à basses températures ont subi un décalage (quel que soit la voie de mélange) (résultats DMTA), synonyme donc d'une certaine miscibilité entre le polycarbonate et le polybutadiène. D'autre part, la miscibilité entre les deux polymères est améliorée dans le cas des mélanges en solution. En effet, une seule T_g est observée à haute température, contre deux T_g observées pour les mélanges extrudés, indiquant ainsi une meilleure miscibilité pour les

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA mélanges en solution. Cette amélioration de miscibilité est expliquée par la meilleure mobilité moléculaire des polymères lorsqu'ils sont mis en solution, favorisant ainsi les interactions entre les chaînes moléculaires et améliorant donc la miscibilité entre les deux polymères.

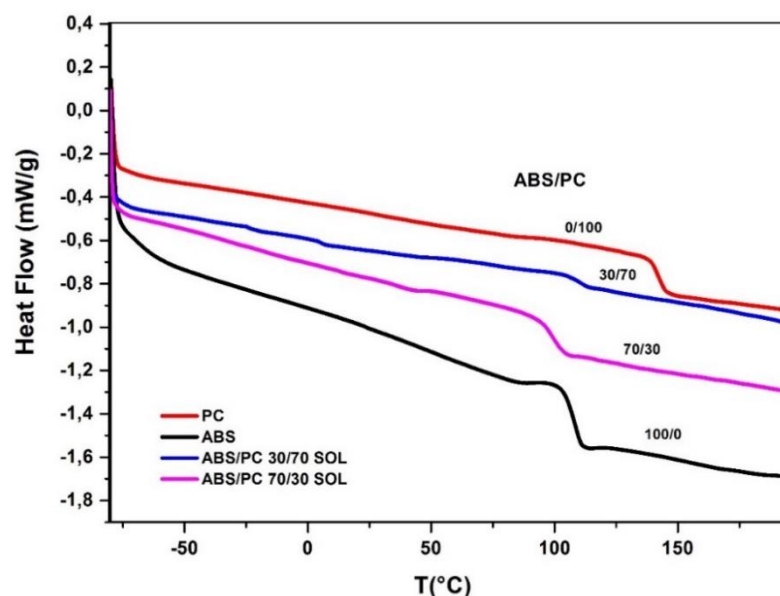


Figure 3.17 : Résultats DSC du flux de chaleur en fonction de la température obtenus pour les mélanges ABS/PC en solution (0 %, 30 %, 70 % et 100 %)

- **Etude des interactions moléculaires pour les mélanges ABS/PC en solution**

L'analyse des résultats précédents laisse remarquer certaines interactions entre les composants PC et ABS principalement dans le cas du mélange ABS / PC préparé sous THF comparés aux mélanges extrudés. Il est important de souligner que le solvant n'a pas eu d'impact sur les spectres des polymères individuels dans le mélange. Ceci a été confirmé par comparaison des spectres de PC et ABS purs, d'une part à ceux obtenus sur les films d'ABS pur et de PC pur, issus de la technique par dissolution d'autre part.

Comme l'on peut constater sur les spectres infrarouges de la Figure 3.18, le spectre du mélange préparé par dissolution dans le THF montre un comportement intermédiaire entre celui du PC et de l'ABS. Effectivement, comparés au cas extrudé où les spectres avaient tendance à afficher des pics similaires à ceux du polymère majoritaire dans le mélange, les spectres de la Figure 3.18 affichent des pics des deux matériaux. Comme

Chapitre 3: Étude expérimentale de la miscibilité des polymères ABS/PC et PVDF/PMMA expliqué en amont, les variations du nombre d'ondes ou l'élargissement des bandes sont généralement pris comme des indicateurs d'interactions chimiques entre les composants d'un mélange [138, 141]. Ainsi, même si aucun nouveau pic n'apparaît dans les spectres, ces changements observés principalement pour les mélanges en solution indiquent un certain degré d'interaction entre les composants polymères dans les mélanges.

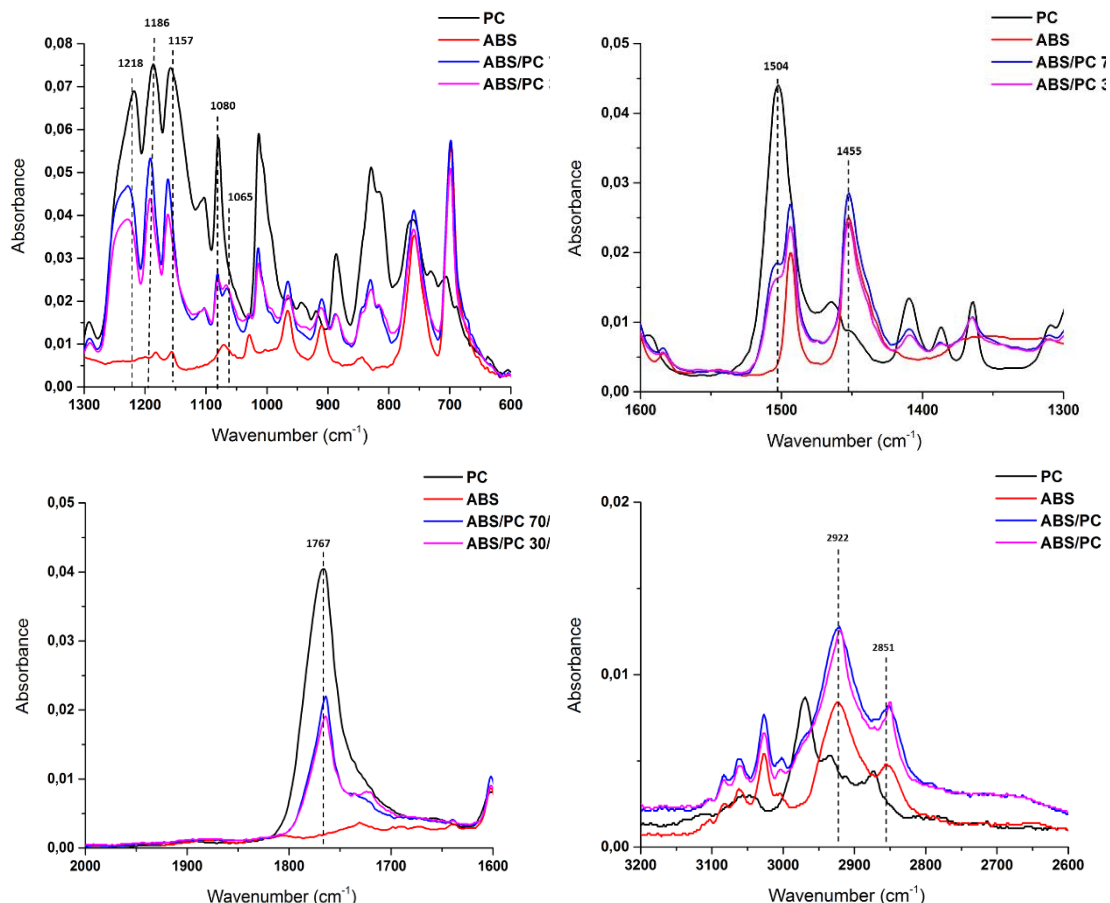


Figure 3.18 Spectre infrarouge des mélanges ABS/PC préparés par dissolution THF, de 600 cm^{-1} jusqu'à 2000 cm^{-1}

Analogiquement au cas des mélanges extrudés, nous avons regroupé dans le Tableau 3-6, les principaux pics pour le PC et l'ABS ainsi que les mélanges.

	PC (cm ⁻¹)	ABS (cm ⁻¹)	ABS/PC 30/70 SOL (cm ⁻¹)	ABS/PC 70/30 SOL (cm ⁻¹)
C-H	829	843	828	827
O-C-O	1013	--	1015	1014
C-C-C	1080	--	1081	1081
C-O	1158		1163	1162
CH-in butadiène	--	1455	1453	1453
Carbonate aryl-O- aryl C-O stretch	1218		1227	1228
Aromatic C	1504	1494	1494, 1503	1493, 1506
C=O	1767	--	1764	1764
C=N	--	2239	2243	2239
C-H, CH ₂	--	2855, 2922	2852, 2919	2852, 2920

Tableau 3-6 Pics caractéristiques des mélanges ABS/PC en solution

Afin de comparer l'effet du procédé de mélange sur les interactions moléculaires entre le PC et l'ABS, le

Tableau 3-7 présente le $\Delta\nu$ noté dans le cas des mélanges extrudés et préparés par dissolution.

PC (cm ⁻¹)	ABS (cm ⁻¹)	ABS/PC 30/70 SOL (cm ⁻¹)	ABS/PC 70/30 SOL (cm ⁻¹)	ABS/PC 30/70 EXT (cm ⁻¹)	ABS/PC 70/30 EXT (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ EXT (cm ⁻¹)	$\Delta\nu$ SOL (cm ⁻¹)
829		828	827		830	1	3
1013	--	1015	1014	1014	1014	1	2
1158		1163	1162	1162		4	5
--	1455	1453	1453		1454	1	2
1218		1227	1228	1223	1219	1	10
--	2239	2243	2239		2239	0	4

Tableau 3-7: Comparaison des décalages des pics observés sur les mélanges ABS/PC extrudés et en solution

À partir du

Tableau 3-7 (les deux dernières colonnes), nous pouvons constater

clairement que le décalage des pics $\Delta\nu$ est plus important dans le cas des mélanges préparés par dissolution dans le THF. Ce constat est en accord avec les résultats des analyses thermiques DSC et DMTA qui montrent une meilleure miscibilité entre l'ABS et le PC dans ce cas-là.

3.2.7 Etude morphologique par MEB

Plusieurs observations ont été effectuées sur les différents échantillons d'ABS/PC préparés par extrusion bivis et par dissolution THF.

En premier lieu, nous avons observé à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB) les morphologies des surfaces d'éprouvettes injectées après extrusion bivis. La

Figure 3.19 (a) montre la microstructure de l'ABS qui révèle la présence de deux phases: la matrice continue SAN et certaines inclusions correspondant aux particules de polybutadiène. Le PC observé sur la

Figure 3.19 (b) montre une phase homogène. Sur la Figure 3.20, l'observation des surfaces fracturées des mélanges ABS / PC 30/70 et 70/30 a identifié la présence de deux phases dans les deux mélanges. La morphologie de la structure du faciès présente une tendance fibrillaire orientée selon la direction de propagation de la fissure. Nous constatons qu'il est presque impossible de distinguer la matrice et la phase dispersée, ce qui tend à illustrer la bonne adhérence entre les deux phases de ces mélanges. Dans le cas où le PC est phase majoritaire, cette dernière représente la matrice où sont dispersés les nodules d'ABS et vice-versa pour le mélange à 70 % d'ABS.

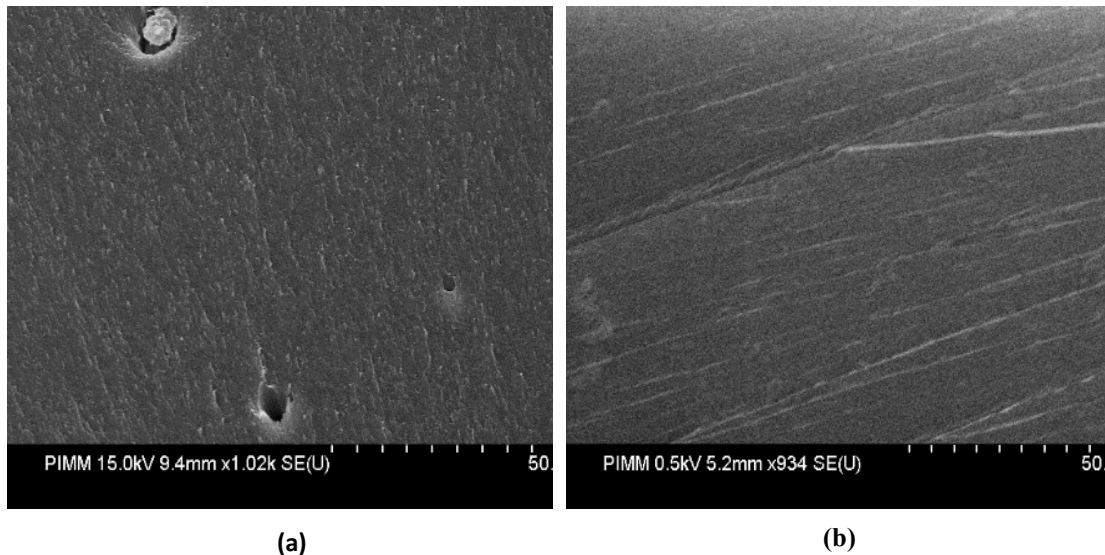


Figure 3.19 : Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvette d'ABS (a), et de PC (b)

Dans le but de mieux distinguer les deux phases, nous avons procédé à une dissolution sélective à l'aide d'acétone sur ces échantillons et les images sont présentées sur la

Figure 3.21 (a et b). Le but de la dissolution sélective est de dissoudre une phase (un polymère) à l'aide d'un solvant qui n'est pas solvant du deuxième polymère. Dans notre cas, contrairement au PC, l'ABS se dissout facilement dans l'acétone.

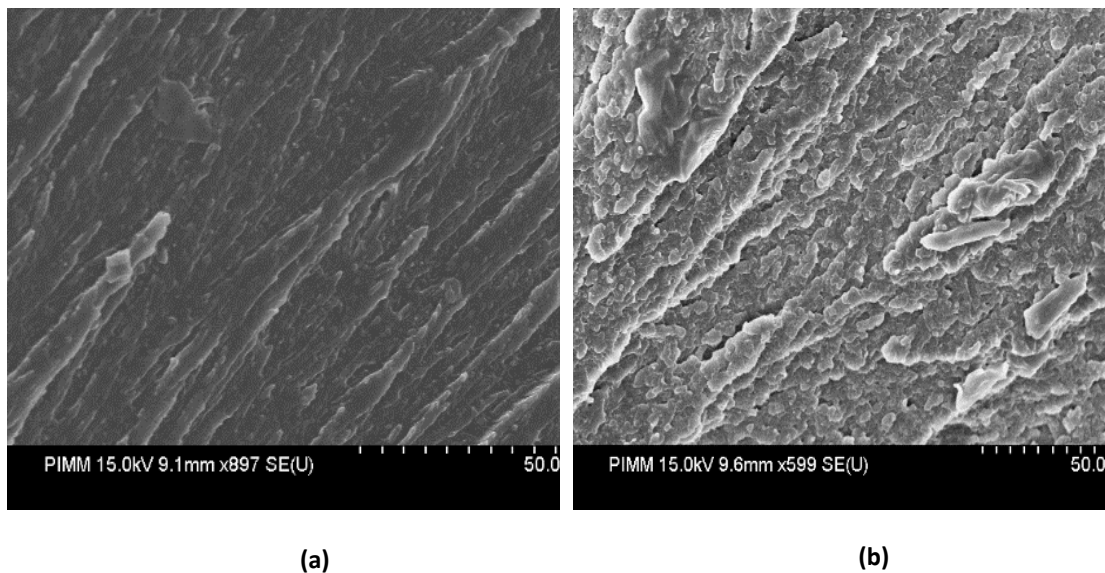


Figure 3.20 Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvettes d'ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b)

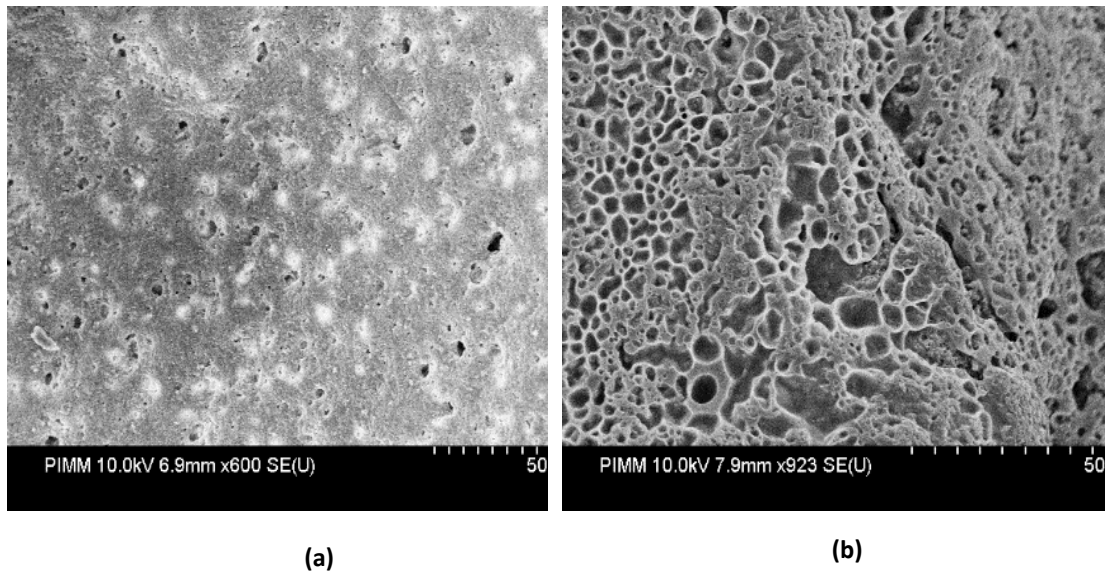


Figure 3.21 Morphologie MEB de faciès de rupture d'éprouvettes d'ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b), après dissolution de la phase ABS à l'acétone

Comme prévu, les images obtenues présentent une structure hétérogène dans chaque mélange, caractérisée par une morphologie de type matrice/inclusion. La phase ABS apparaît comme des trous ou une "porosité" (phase noire) dans les mélanges induits par la dissolution de l'ABS dans l'acétone. Les trous synonymes d'ABS dissous, forment une phase dispersée dont la taille dépend de la composition. En outre, nous avons utilisé le logiciel de traitement Image J pour calculer la taille, la zone occupée par les trous et le pourcentage de ces trous par rapport à la surface globale. Pour le mélange contenant 30 % d'ABS, ce dernier représente la phase dispersée, la taille des trous varie entre 3 et 18 μm , alors que dans le cas où l'ABS est la phase continue (matrice), les trous sont plus grands et atteignent 44 μm . Cependant, le mélange ABS / PC (70/30) présente plus de trous que le deuxième mélange étant donné que l'ABS représente la phase prédominante dans ce cas-là.

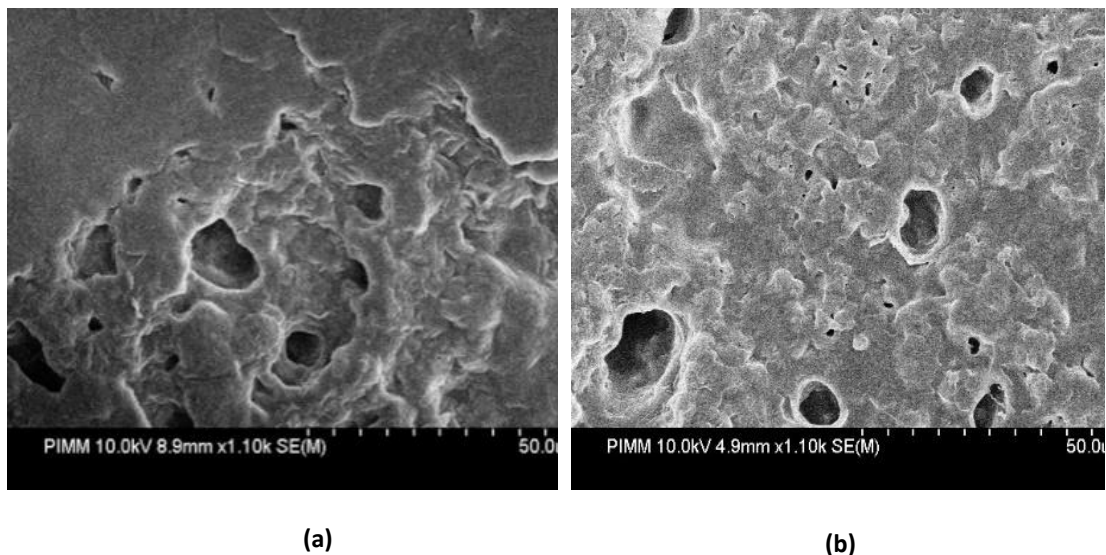


Figure 3.22 Morphologie MEB de films de mélanges ABS/ PC 30/70 (a) et ABS/PC 70/30 (b) obtenus par dissolution THF (après dissolution de la phase ABS à l'acétone)

Dans le cas des films de mélanges ABS / PC obtenus par dissolution THF, les images de la figure 3.22 montrent un comportement similaire avec une morphologie dispersée caractérisée par un nombre de trous plus important pour le mélange ABS / PC (70 / 30) en comparaison avec ABS / PC (30/70). En outre, nous avons trouvé que dans le cas des mélanges ABS / PC (70/30) extrudés, les vides représentaient 44 % de la surface globale, alors que dans le cas du mélange avec la même composition obtenu par dissolution dans le THF, la surface des vides ne représente que 5 %. Ce résultat illustre la meilleure dissolution de l'ABS dans la phase PC dans le cas des mélanges obtenus par voie de dissolution et confirme donc les travaux jusqu'à ici menés en vue de l'amélioration de la miscibilité entre l'ABS et le PC.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons exploré la miscibilité de deux couples de polymères PVDF/PMMA et ABS/PC en mettant à contribution différentes techniques allant de l'approche thermodynamique aux approches expérimentales de caractérisation.

Les résultats obtenus sur le paramètre d'interaction de Flory-Huggins ont permis de donner les premières indications sur la possibilité que les mélanges de polymères soient homogènes ou pas. Ces constations ont par la suite été confrontées aux résultats expérimentaux par DSC, FTIR, WAXS et DMTA.

Dans le cas du couple PVDF/PMMA, les résultats expérimentaux obtenus, notamment liés à l'effet de l'ajout du PMMA sur la cristallisation du PVDF ont souligné que le PVDF est bien miscible avec le PMMA ce qui conforte le résultat du calcul thermodynamique du paramètre d'interaction trouvé négatif dans ce cas. Par ailleurs, en se basant sur les résultats du paramètre d'interaction calculé pour les différents mélanges, il a été constaté qu'une miscibilité optimale entre les deux polymères est obtenue pour des fractions en PMMA comprises entre 32 % et 36 %. Cette constatation reste néanmoins à modérer et à confirmer par l'élaboration d'autres formulations du mélange PVDF/PMMA.

Pour le couple ABS/PC, il a été constaté une miscibilité partielle entre l'ABS et le PC due, d'une part, à la miscibilité du PC avec la phase SAN de l'ABS et, d'autre part, sa faible miscibilité avec la phase élastomère Br de l'ABS. Par ailleurs, le calcul thermodynamique a montré que le paramètre d'interaction est positif tout en restant très faible et dépasse légèrement la valeur critique du paramètre d'interaction. Ce résultat est en accord avec la miscibilité partielle prouvée par l'étude expérimentale.

Par ailleurs, nous pouvons conclure à l'issue de l'étude des interactions par FTIR d'une part et des observations morphologiques par MEB, d'autre part qu'une phase homogène continue est prédominante par rapport à la porosité dans le cas où le PC est majoritaire dans le mélange.

Dans un souci d'améliorer davantage la miscibilité du couple ABS/PC, nous avons tenté un nouveau procédé pour la préparation des mélanges et ce par la mise en solution des composants dans un solvant commun; le THF. Les résultats obtenus dans ce cas, notamment de la Tg et des interactions FTIR, ont montré une meilleure miscibilité entre les deux polymères.

Enfin les diagrammes Cole-Cole ont été utilisés comme outil complémentaire afin de valider les différents résultats obtenus. Cette méthode a confirmé la miscibilité dans le cas du PVDF/PMMA. Dans le cas ABS/PC, le diagramme Cole-Cole a confirmé d'une part la miscibilité favorisée par un pourcentage de PC à 70 % dans le mélange et d'autre part l'amélioration de la miscibilité dans le cas du mélange par dissolution.

Chapitre 4 Étude et modélisation de la coalescence des grains de polymères différents

Introduction	96
4.1 Propriétés rhéologiques et interfaciales	96
4.1.1 Détermination de la viscosité	96
4.1.2 Détermination du temps de relaxation	99
4.1.3 Tension de surface.....	102
4.2 Résultats expérimentaux de la coalescence et phénomène d'enrobage.....	104
4.2.1 Cas du couple PVDF/PMMA.....	104
4.2.2 Cas du couple ABS/PC ; Phénomène d'enrobage.....	110
4.3 Modélisation de la coalescence des grains différents	112
4.3.1 Généralisation du modèle de Bellehumeur	113
4.3.2 Étude probabiliste paramétrique des incertitudes.....	118
Conclusion	122

Introduction

Dans la continuité de l'étude précédente du chapitre 3 sur la miscibilité des polymères mis en jeu dans les mélanges, l'objectif de ce présent chapitre est de poursuivre cette investigation en se basant sur la méthode de coalescence des grains. Cette méthode vise, d'une part, à affiner notre connaissance sur la relation qui pourrait exister entre le type de miscibilité (totale, ou partielle) des polymères, et leur aptitude à coalescer, et d'autre part, une base pour prévoir le phénomène de la coalescence et sa modélisation dans le cas des grains différents. Ainsi, ce chapitre sera articulé autour de trois parties : en premier, nous rappellerons les résultats des essais rhéologiques et de tension de surface nécessaires pour la mise en place de l'essai de coalescence et sa modélisation. La deuxième partie sera dédiée aux essais de coalescence pour les couples PVDF/PMMA et ABS/PC avant de s'atteler à la modélisation de la coalescence dans le cas des grains issus des polymères différents. Cette étude peut s'avérer particulièrement complexe si l'on veut prendre en compte tous les paramètres physiques présents dans le système de coalescence. Ainsi, nous nous baserons sur le modèle connu de Bellehumeur dont la pertinence a fait preuve dans de nombreux travaux de la littérature pour décrire la coalescence entre deux grains issus du même polymère. Nous montrerons comment généraliser ce modèle au cas des polymères différents afin de décrire finement la cinétique de coalescence entre grains issus de polymères distincts.

Le modèle généralisé développé sera couplé à une étude probabiliste des incertitudes qui permet d'étudier la sensibilité du modèle de coalescence vis-à-vis des paramètres physiques et mécaniques qui le gouvernent.

L'objectif étant de mettre en place, sur un cas modèle, un outil prédictif de la cinétique de la coalescence entre deux grains de polymères différents.

4.1 Propriétés rhéologiques et interfaciales

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats de mesures des propriétés rhéologiques et de surface des matériaux qui nous seront utiles par la suite pour la partie modélisation du phénomène de coalescence.

4.1.1 Détermination de la viscosité

La figure 4.1, représente qualitativement l'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différents procédés de mise en œuvre des matériaux polymères

(Rotomoulage, extrusion, injection). Comme nous pouvons le constater, le taux de cisaillement au cours du procédé de rotomoulage est très faible comparé aux autres procédés, ce qui traduit que la viscosité du matériau au cours de ce procédé est sa viscosité newtonienne.

Ainsi, dans le but de reproduire les conditions liées à la configuration expérimentale du phénomène de coalescence des grains de polymères qui pourrait avoir lieu au cours du procédé de rotomoulage, la viscosité considérée dans notre étude correspondra à la viscosité newtonienne mesurée à un taux de cisaillement très faible ($0,01 \text{ s}^{-1}$).

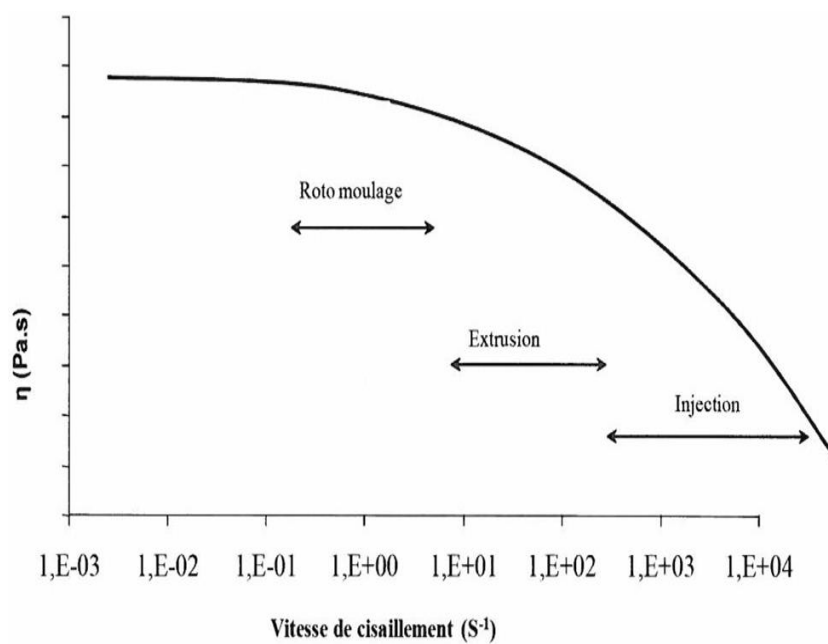


Figure 4.1 Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour les procédés d'extrusion, injection et rotomoulage [97].

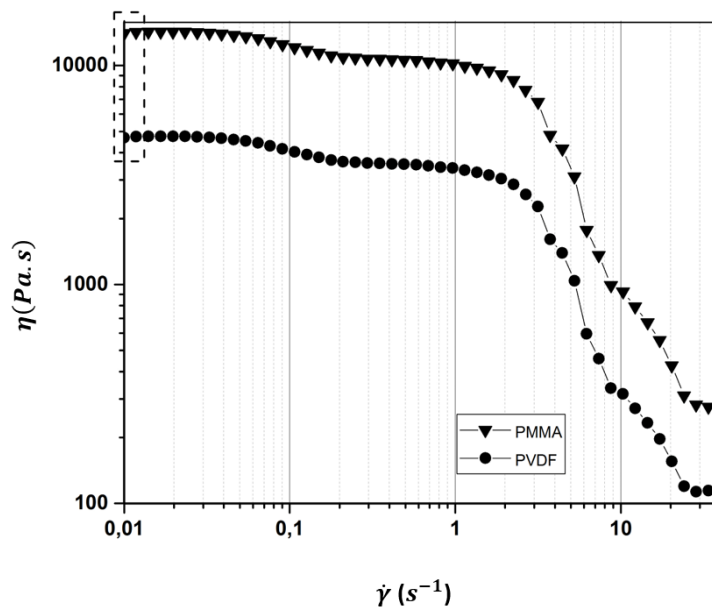


Figure 4.2 Evolution de la viscosité du PVDF et PMMA en fonction du taux de cisaillement à 220 °C

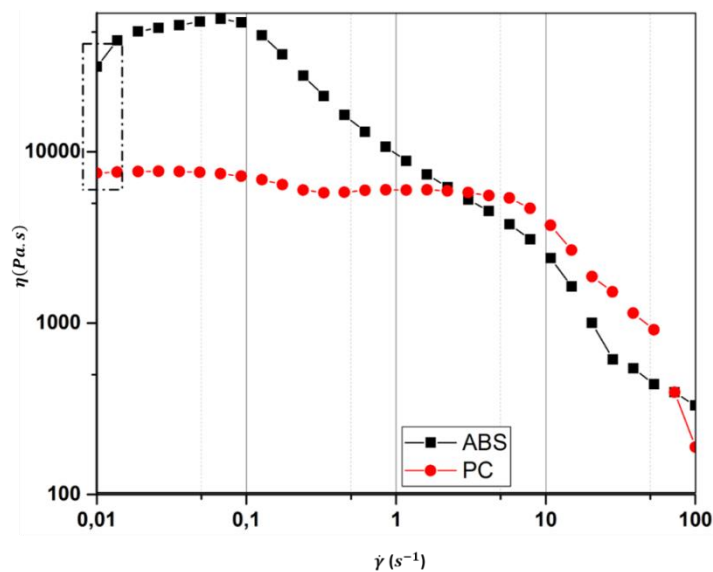


Figure 4.3 Evolution de la viscosité de l'ABS et du PC en fonction du taux de cisaillement à 220 °C

Les figures 4.2 et 4.3 présentent les résultats de mesures des viscosités des polymères étudiés à savoir PVDF, PMMA, ABS et PC en fonction de la vitesse de déformation à 220 °C. Comme il a été montré précédemment, les matériaux d'étude présentent un large plateau newtonien, jusqu'à 1 s^{-1} pour PVDF, PMMA et PC et $0,1 \text{ s}^{-1}$ pour le cas de l'ABS.

Le

Tableau 4-1 regroupe les valeurs des viscosités des polymères d'étude pour le taux de cisaillement le plus faible ($0,01s^{-1}$) et à $T=220\text{ }^{\circ}C$.

Matériaux	Viscosité (Pa.s)
PVDF	4677
PMMA	14034
ABS	31450
PC	7510

Tableau 4-1 : Viscosité des matériaux ($T= 220\text{ }^{\circ}C$, $\dot{\gamma} = 0,01s^{-1}$)

4.1.2 Détermination du temps de relaxation

Le second paramètre rhéologique qui influe sur le phénomène de coalescence est le temps de relaxation du matériau, qui est défini comme étant le temps nécessaire au matériau pour revenir à son état d'équilibre après avoir subi une sollicitation [142]. Les temps de relaxation des matériaux ont été calculés en utilisant la méthode Cole-Cole présentée dans le chapitre 1.

Rappelons que :

$$\eta(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} = \eta' + i\eta'' \quad (4.1)$$

Où :

$$\eta'(\omega) = \eta_s + \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left[1 - \frac{\sinh[(1-\alpha) \ln(\omega\lambda)]}{\cosh[(1-\alpha) \ln(\omega\lambda)] + \cos\left[\left(\frac{1}{2}\right)(1-\alpha)\pi\right]} \right] \quad (4.2)$$

$$\eta''(\omega) = \frac{\eta_0 - \eta_s}{2} \left[1 - \frac{\sin[(1/2)(1 - \alpha)\pi]}{\cosh[(1 - \alpha) \ln(\omega\lambda)] + \cos[(1/2)(1 - \alpha)\pi]} \right] \quad (4.3)$$

η' représente la partie réelle (viscosité) et η'' la partie imaginaire (liée à l'élasticité) de la viscosité.

La partie imaginaire en fonction de la partie réelle peut être exprimée par l'équation suivante (diagramme Cole-Cole) :

$$\eta''(\eta') = -\frac{\eta_0 - \eta_s}{2 \tan[(1 - \alpha)\pi/2]} + \sqrt{(\eta' - \eta_s)(\eta_0 - \eta') + \frac{(\eta_0 - \eta_s)^2}{4 \tan^2[(1 - \alpha)\pi/2]}} \quad (4.4)$$

Selon la méthode, le point maximum de l'équation (4.4) représente le temps de relaxation du matériau (λ) dans les conditions spécifiques de mesures (T, déformation..). Il est donné par l'équation suivante :

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega_t} \quad (4.5)$$

Tel que le maximum de la courbe de la partie imaginaire η'' en fonction de la partie réelle (η') correspond à la fréquence ω_t .

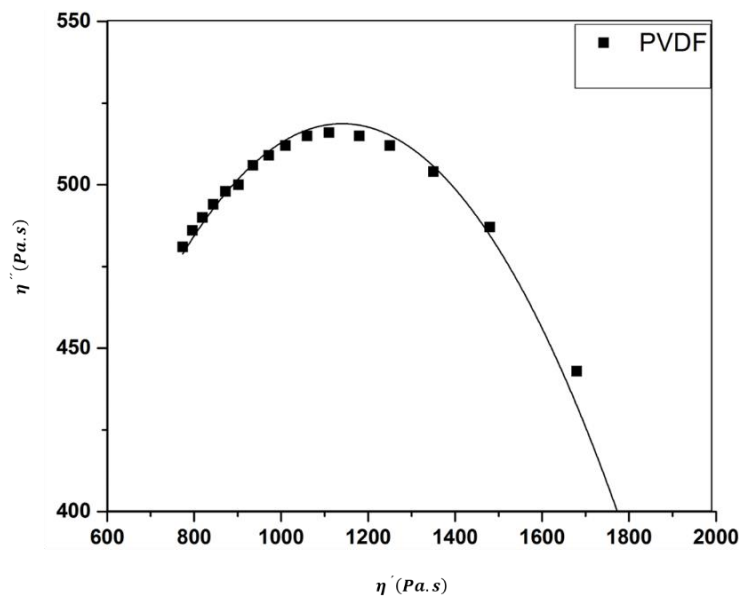


Figure 4.4 Détermination du temps de relaxation du PVDF à (T=220 °C, déformation = 0,1%)

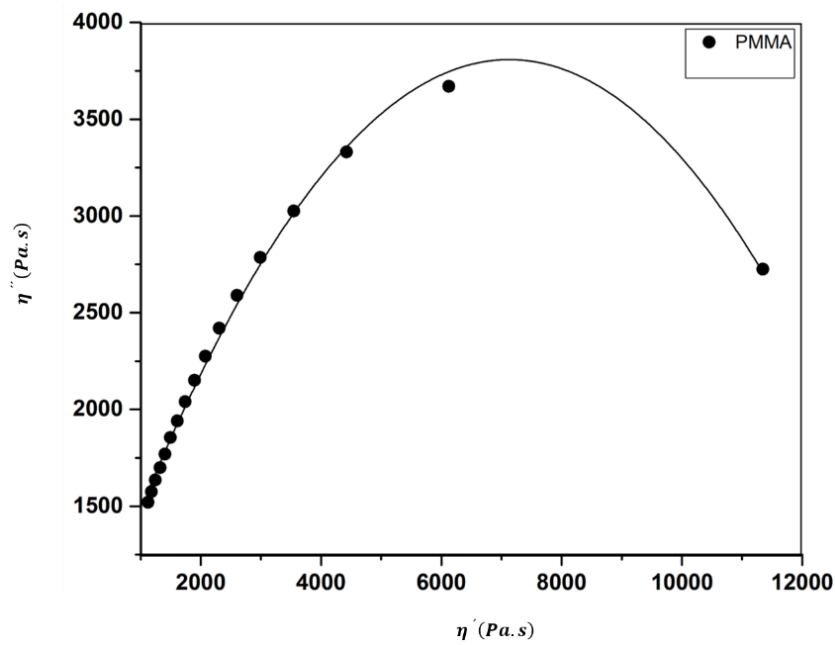


Figure 4.5 Détermination du temps de relaxation pour le PMMA à (T=220 °C, déformation = 0,1%)

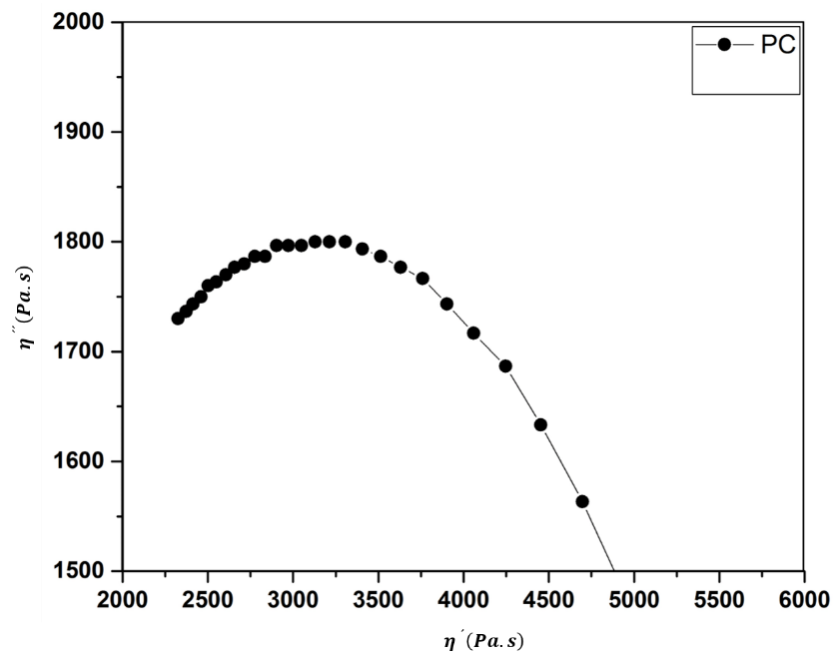


Figure 4.6 Détermination du temps de relaxation pour PC à (T=220 °C, déformation = 0,1%)

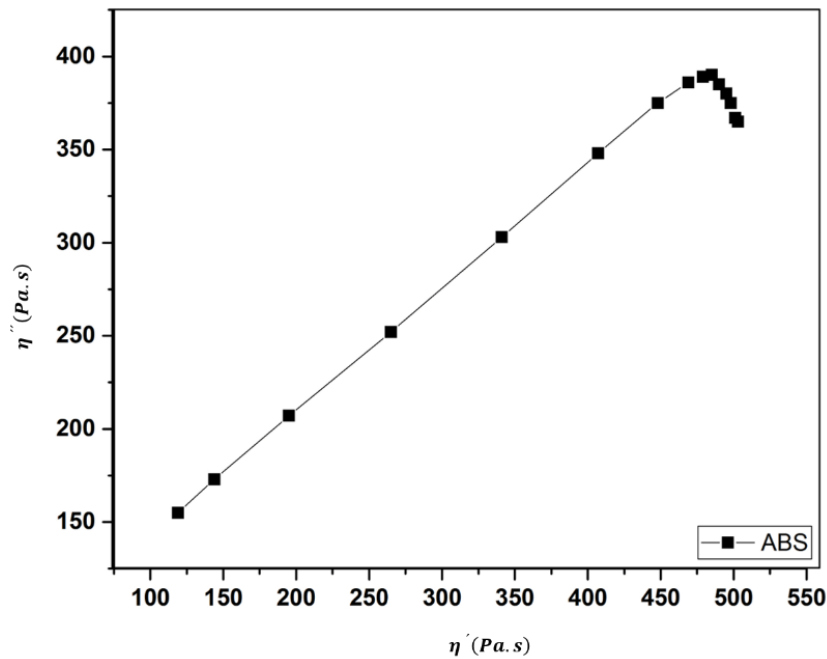


Figure 4.7 Détermination du temps de relaxation pour l'ABS à (T=220 °C, déformation = 0,1%)

À partir des diagrammes Cole-Cole et de l'équation (4.5), nous avons calculé le temps de relaxation de nos matériaux à la température d'essai considérée (T=220 °C) et les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

Matériaux	Temps de relaxation (s)
PVDF	0,164
PMMA	0,873
ABS	1,419
PC	0,138

Tableau 4-2: Temps de relaxation des matériaux pour T= 220 °C, déformation 0,1%

4.1.3 Tension de surface

Les tensions de surface des matériaux polymères étudiés ont été mesurées pour des températures allant de 220 °C à 240 °C en utilisant la méthode de la goutte pendante suivant le protocole expérimental expliqué dans le chapitre 2. La Figure 4.8 illustre un exemple de mesure de tension de surface que nous avons effectuée sur le PVDF à 220 °C.

Il est important de préciser qu'il n'était pas possible d'utiliser la méthode de la goutte pendante pour l'ABS et le PC à 220 °C en raison de la viscosité importante des matériaux à cette température et le très faible diamètre de la seringue de mesure (1 mm) ce qui n'aurait pas facilité la formation et l'écoulement de la goutte. Il faut également préciser que pour les mesures où les temps d'attente sont très importants, il faut veiller à ne pas favoriser la dégradation du matériau ce qui pourrait parasiter, voire fausser la mesure de la tension de surface du matériau.

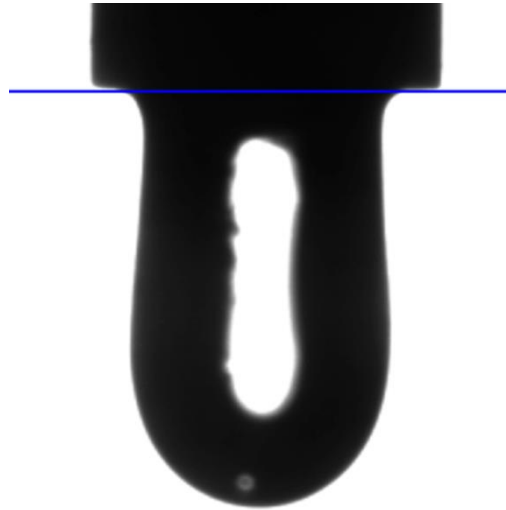


Figure 4.8 Image d'une goutte pendante de PVDF à 220 °C (GBX- Digidrop)

Matériaux	Tension de surface (N/m)
PVDF	0,0228
PMMA	0,0233

Tableau 4-3 : Résultats des mesures et calculs de tension de surface pour le PVDF et le PMMA à T=220°C

Le Tableau 4-3 présente un exemple des résultats obtenus. On peut constater que ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles annoncées dans la littérature pour les tensions de surface des polymères à l'état fondu comme tabulé par Wu (1982) [42]. Cependant, ces résultats restent impactés par le problème des incertitudes de mesures. Par exemple, la tension de surface du PVDF que nous avons mesurée à 220 °C est de 0,0228 N/m, par contre celle donnée par la littérature est de 0,0363 N/m mais à une température de 170 °C. Dans le cas du PMMA la formule de Wu [143] annonce la valeur de 0,0259 N/m à T=220 °C, au moment où nos mesures donnent une valeur de 0,0233 N/m à la même température.

4.2 Résultats expérimentaux de la coalescence et phénomène d'enrobage

Les expériences de coalescence ont été conduites sur les grains des polymères des couples PVDF/PMMA et ABS/PC selon la procédure expérimentale décrite dans le chapitre 2.

Rappelons que les tests de coalescence ont été effectués à l'état statique sans cisaillement et dans des conditions isothermes ($T = 220\text{ °C}$) afin de simuler les conditions de coalescence des grains de polymères au cours du procédé de rotomoulage.

4.2.1 Cas du couple PVDF/PMMA

La Figure 4.9 présente un exemple des séquences d'images obtenues pour des tests de coalescence effectués pour le couple PVDF/PMMA.

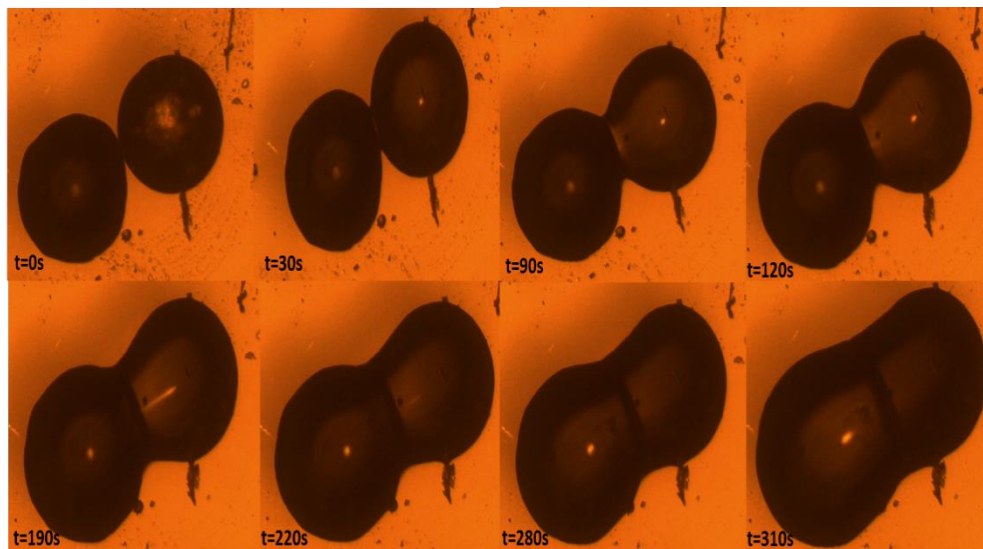


Figure 4.9 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PMMA ($367\text{ }\mu\text{m}$) et un grain de PVDF ($340\text{ }\mu\text{m}$) à $T=220\text{ °C}$

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 4.9, les différentes étapes du phénomène de coalescence ont été observées dans le cas du PVDF/PMMA. En effet, une interface est formée au bout de 30 s de mise en contact des deux grains et s'est développée progressivement vers une interphase au bout de 120 s. À partir de ce moment, nous pouvons également constater une interpénétration des grains des deux polymères.

Dans ce paragraphe, nous allons rappeler quelques résultats classiques qui traitent de l'étude des paramètres les plus influents sur la cinétique de coalescence tels que la température, la taille

des grains et la présence des grains voisins. Ces résultats ont déjà été rencontrés et identifiés dans le cas de la coalescence entre grains identiques. Dans cette section, nous transposerons l'étude paramétrique au cas des grains issus de polymères différents et discuterons les résultats obtenus.

- **Etude paramétrique et identification des paramètres influents**

- ♦ **Influence de la température**

Afin d'étudier l'effet de la température sur la cinétique de coalescence entre une particule de PMMA et une autre de PVDF, nous avons fixé la taille des particules à 400 μm et effectué une série d'essais à trois températures différentes allant de 210 °C jusqu'à 230 °C. Les particules ont été déposées directement sur le verre de la platine afin d'éviter l'effet des différents supports.

Les résultats de coalescence présentés sur la Figure 4.10 montrent une augmentation de la vitesse de coalescence avec la température d'essai. Ce résultat attendu peut être lié à la viscosité des polymères qui diminue avec l'augmentation de la température (loi d'Arrhenius) permettant ainsi la fusion des particules et l'inter diffusion entre les deux polymères d'une manière plus rapide augmentant ainsi la vitesse de coalescence.

Le temps de relaxation peut également jouer un rôle sur la réponse des matériaux à la sollicitation thermique. Le

Tableau 4-4 regroupe les viscosités et temps de relaxation des matériaux aux températures d'essais et montre la variation de ces propriétés en fonction de la température.

T (°C)		210	220	230
λ (s)	PMMA	1,423	0,873	0,558
	PVDF	0,21	0,164	0,125
η (Pa.s)	PMMA	29270	14030	6470
	PVDF	6002	4677	2800

Tableau 4-4 Variation des propriétés rhéologiques (η et λ) du PMMA et du PVDF en fonction de la température

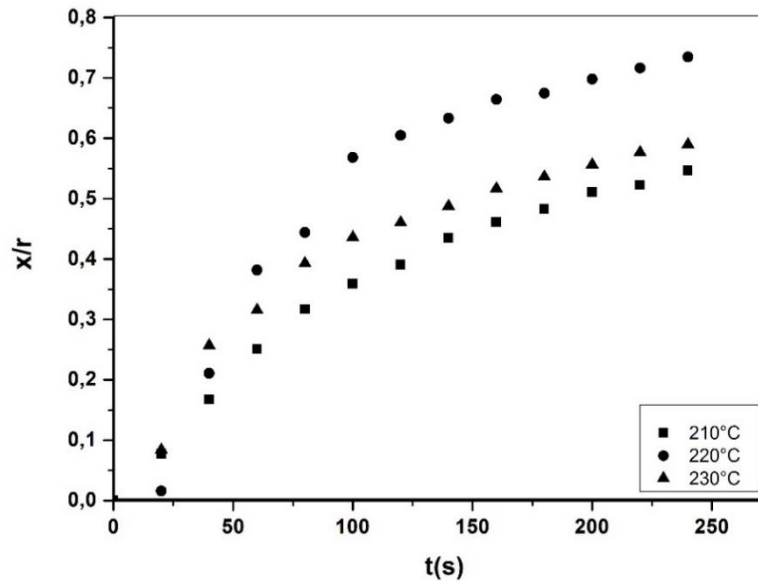


Figure 4.10 Effet de la température sur la vitesse de coalescence des grains de PVDF et PMMA d'une (400 µm) à 210 °C, 220 °C et 230 °C

◆ Influence de la taille des grains

Les travaux antérieurs menés dans le domaine de la coalescence des grains ont démontré que la taille des particules est un paramètre influent de la cinétique de coalescence [46, 56, 97, 144]. En effet, selon les modèles mathématiques développés, la dissipation de l'énergie visqueuse du matériau se produit tout au long du volume de la particule au moment où la force motrice de la coalescence qui est la tension de surface agit seulement au niveau de la surface de la particule [103, 145].

Plus la taille initiale du grain est importante, plus le polymère va mettre du temps à atteindre une température homogène dans tout son volume. Cela a pour effet de ralentir la vitesse de coalescence. D'autre part, les matériaux polymères sont de nature peu conducteurs, il existe ainsi, souvent un gradient de température entre le centre et la surface du grain entraînant un processus de coalescence plus lent.

La

Figure 4.11 illustre les résultats de l'effet de la taille des grains sur la coalescence entre un grain de PVDF et un autre de PMMA à 220 °C dans le cas de trois configurations différentes :

Cas (1): PMMA 500 µm, PVDF 510 µm,

Cas (2): PMMA 498 µm, PVDF 872 µm,

Cas (3): PMMA 849 μm , PVDF 331 μm .

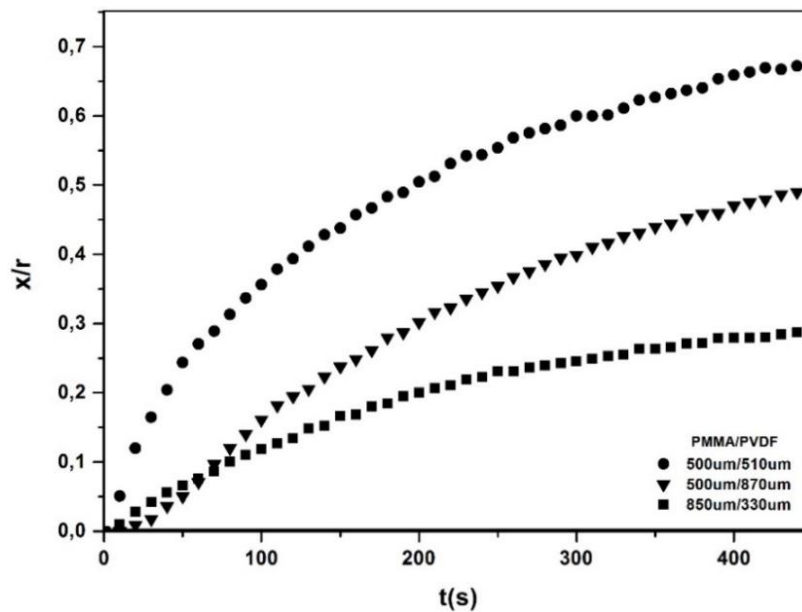


Figure 4.11. Effet de la taille des grains sur la coalescence entre PMMA et PVDF à 220 °C

Les résultats de la

Figure 4.11, montrent bien que la cinétique de coalescence est influencée par la taille du grain de PMMA. Effectivement, dans le cas où les particules de PMMA ont une taille inférieure à celle du PVDF (courbes $\bullet$ et $\square$), nous constatons que la vitesse de coalescence est nettement supérieure à celle observée dans le cas 3 ($\blacktriangle$) où la taille du PVDF est plus importante que celle du PMMA.

Ce résultat peut s'expliquer par le gradient de viscosités entre les deux polymères. En effet, d'après le

Tableau 4-4, le PMMA a une viscosité beaucoup plus importante que le PVDF dans les mêmes conditions d'essais. Par conséquent, plus la taille du grain PMMA est importante, plus le temps nécessaire pour atteindre la température homogène souhaitée est plus long, ce qui a pour effet de ralentir l'écoulement du polymère et freiner ainsi la coalescence du système. A contrario, plus le grain du PMMA est petit, plus il mettra moins de temps à s'écouler favorisant ainsi la coalescence et l'inter diffusion avec le grain du PVDF. Ce résultat fait du PMMA le polymère moteur qui actionne le plus le processus de coalescence entre les deux matériaux.

♦ Influence du grain voisin

La Figure 4.14 montre les résultats des essais de coalescence dans le cas des quatre configurations résumées sur la Figure 4.12. Il faut noter que dans ce cas d'étude la taille initiale des grains est supposée similaire. À titre illustratif, un exemple d'images obtenues pour la configuration « PVDF/PVDF/PMMA » est présenté sur la Figure 4.13.

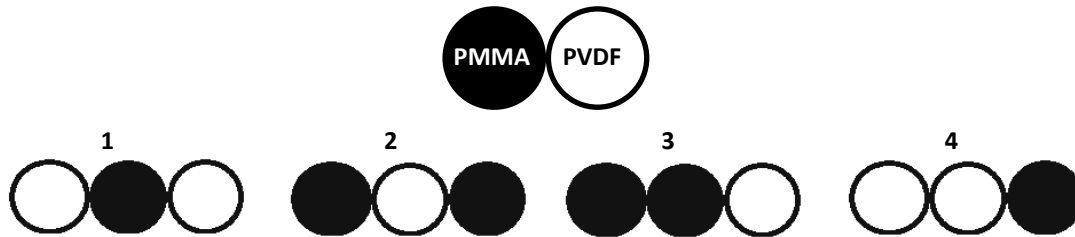


Figure 4.12 Différentes configurations des grains PVDF/PMMA étudiées pour de l'effet d'un troisième grain

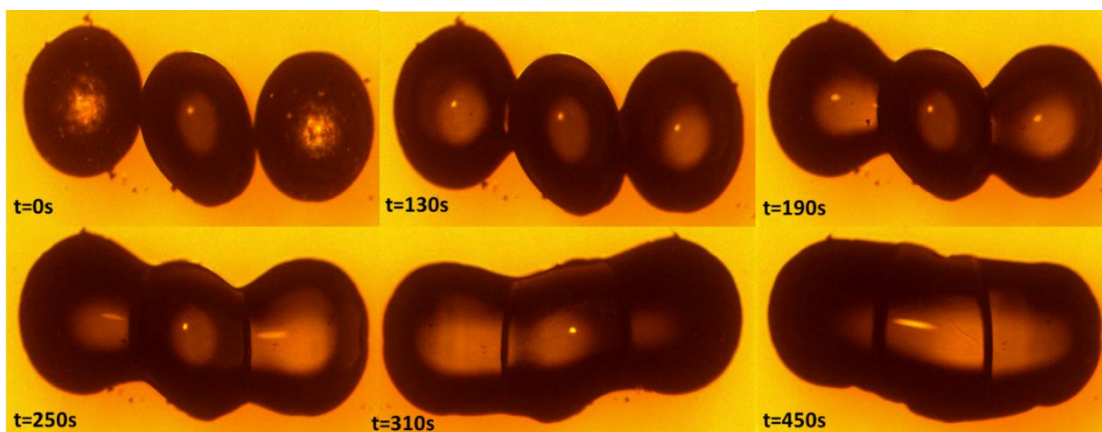


Figure 4.13 Images de coalescence entre PVDF et PMMA en présence d'un troisième grain, exemple de configuration (1) (« PVDF/PMMA/PVDF »)

À partir de la Figure 4.14 en comparant les cas où le troisième grain est mis en contact avec le PMMA, (cas 2 et 3), on constate que la courbe qui présente la cinétique la plus rapide est celle

où le grain de PMMA est en contact de part et d'autre avec les deux grains de PVDF (Configuration 1).

A l'inverse, le cas où le PVDF est placé entre deux grains de PMMA (Cas 2) est moins favorable pour la coalescence. Si l'on résume les différents résultats, il est clair que, d'une part, dans le cas où le troisième grain est un grain de PMMA, la cinétique de coalescence est plus lente. D'autre part, la cinétique est encore plus lente quand c'est le PMMA qui est en contact, de part et d'autre (cas 1), avec ce troisième grain. Ce résultat concorde bien avec les constats faits à l'étude de la taille des grains. En effet, étant le polymère le plus visqueux, le PMMA en contact avec l'un des grains impliqués dans la coalescence ralentit le processus de coalescence, tant dit que le PVDF a tendance à accélérer le phénomène.

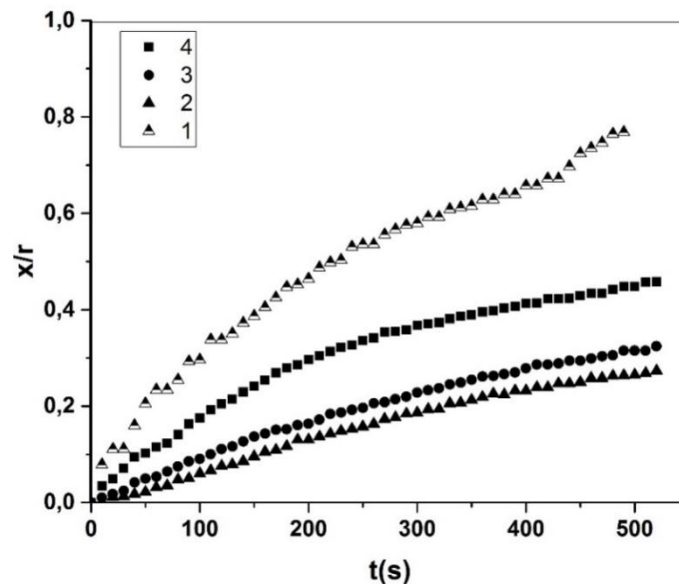


Figure 4.14 Effet de la présence d'un troisième grain sur la coalescence de PVDF et PMMA à 220 °C

Ce constat a été confirmé par les résultats de la Figure 4.15 qui représente une comparaison de la cinétique de coalescence entre PVDF/PVDF, PMMA/PMMA et PVDF/PMMA. À partir de cette figure, nous pouvons constater que le PMMA seul présente la cinétique la plus lente parmi les trois systèmes étudiés. Ce résultat confirme alors l'hypothèse discutée en haut du paragraphe sur le phénomène de ralentissement du processus de coalescence par la présence du PMMA.

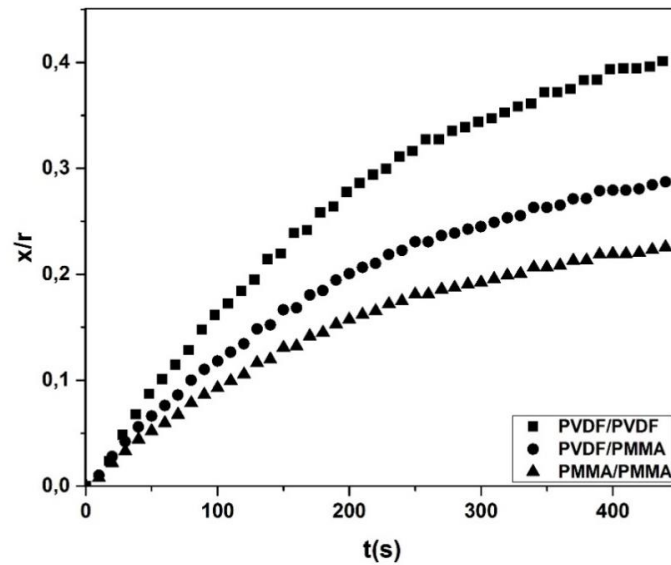


Figure 4.15 Comparaison de la coalescence entre PVDF/PVDF, PMMA/PMMA, et PVDF/PMMA à $T=220^{\circ}\text{C}$

4.2.2 Cas du couple ABS/PC ; Phénomène d'enrobage

La Figure 4.16 présente une séquence d'images des résultats du test de coalescence effectué pour le couple ABS/PC dans les conditions citées dans le paragraphe précédent.

Au cours de la coalescence des grains ABS et PC, nous avons constaté qu'après 60 s de la mise en contact des deux grains, une interface se forme. Contrairement au cas PVDF/PMMA, cette interface ne se développe pas au cours du temps et l'on assiste alors à un nouveau phénomène. Ce dernier se manifeste par un enrobage d'un grain par rapport à l'autre. En effet, au cours de l'essai, le grain de PC s'écoule plus rapidement que l'ABS et l'enrobe progressivement favorisant ainsi une augmentation de la ligne d'interface comme l'on peut observer sur la séquence d'images.

Nous avons tenté de refaire l'essai de coalescence à une température différente dans le but de vérifier si le phénomène d'enrobage serait observable à des températures plus hautes.

Les résultats de l'essai effectué à 260°C présentés sur la

Figure 4.17 montrent un comportement similaire à celui observé entre les mêmes matériaux à 220°C . Ce résultat illustre que le phénomène d'enrobage entre les deux matériaux n'est pas dû à la température d'essai mais à la nature elle-même des matériaux et à la différence de leurs

propriétés rhéologiques et d'écoulement notamment qui auraient impacté leur miscibilité et le processus de coalescence .

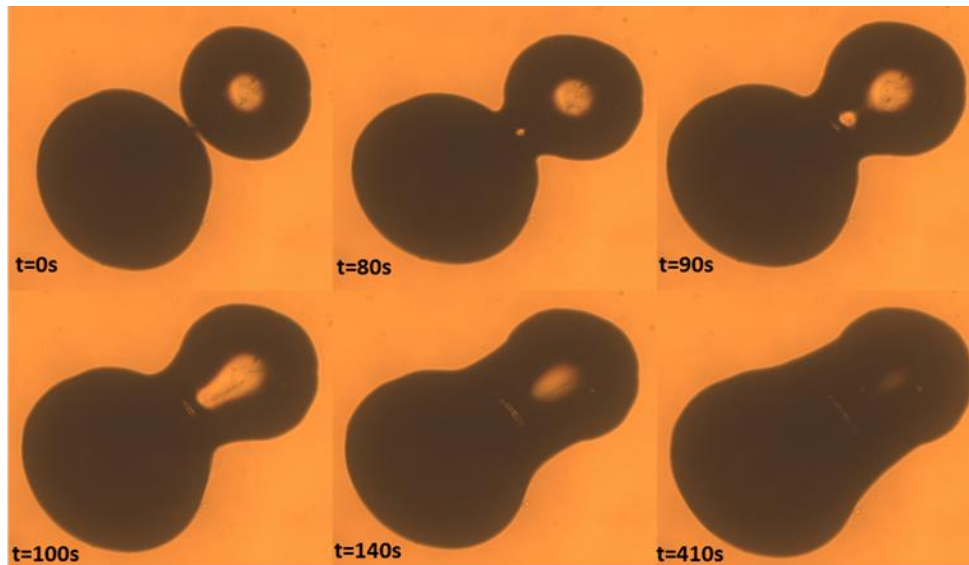


Figure 4.16 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PC (342 μm) et un grain d'ABS (454 μm) à $T=220\text{ }^{\circ}\text{C}$

En effet, en se basant sur les résultats du

Tableau 4-1, la viscosité du PC est plus faible que celle de l'ABS (7510 Pa.s pour le PC contre 31450 Pa.s pour l'ABS). Par conséquent, vu le gradient de propriétés rhéologiques entre les deux polymères, le PC répond à la sollicitation thermique et s'écoule plus vite tandis que l'ABS reste spectateur, résiste à la sollicitation et se laisse donc enrober par le PC. Une autre explication à ce phénomène pourrait être attribuée aux faibles interactions déjà existantes entre les deux matériaux traduites par une miscibilité partielle qui a été démontrée dans le chapitre 3. En effet, cette miscibilité partielle fait que l'interface formée entre les deux grains des polymères ne « mûrit » pas suffisamment pour se développer en une interphase évolutive et que nous n'assistons pas de ce fait à une coalescence « normale » ou habituelle comme c'est le cas dans le couple miscible PVDF/PMMA.

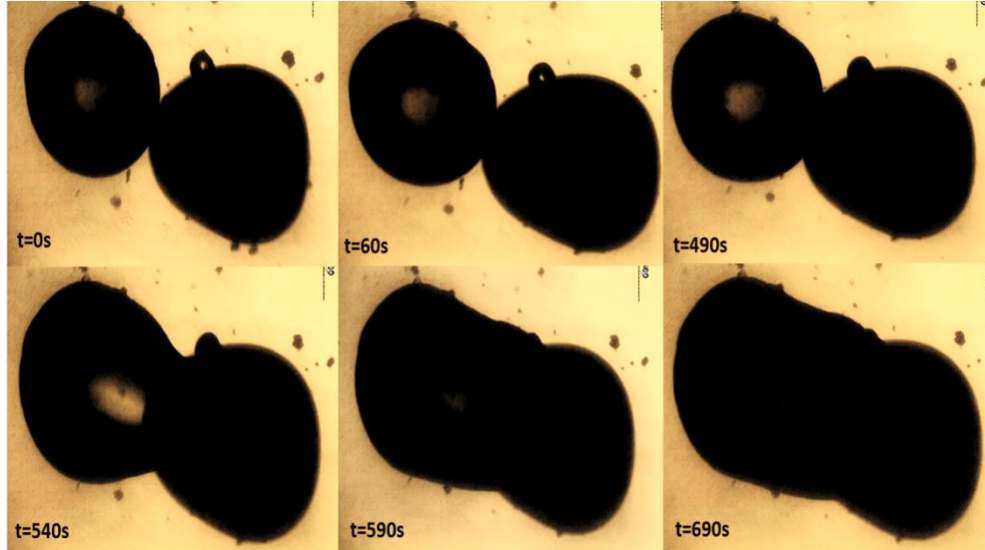


Figure 4.17 Séquence d'images d'un test de coalescence entre un grain de PC (500 μm) et un grain d'ABS (550 μm) à $T=260\text{ }^{\circ}\text{C}$

À la lumière de ces résultats, étant donné que le phénomène de coalescence n'a pas été réellement observé pour le couple ABS/PC, nous nous focaliserons dans la suite de cette étude sur le couple PVDF/PMMA pour la modélisation de la coalescence. En effet, ce dernier a montré une bonne aptitude à coalescer et former une seule particule lors des premiers essais et pourrait donc se considérer comme couple « modèle » pour mettre en place le modèle de coalescence dans le cas des grains différents.

4.3 Modélisation de la coalescence des grains différents

À présent, nous allons nous intéresser à la modélisation de la coalescence entre les grains des polymères PVDF et PMMA. Pour ce faire, nous allons nous inspirer du modèle de Bellehumeur qui se base sur l'équilibre énergétique entre les forces attractives de surface, d'une part, et les forces répulsives de viscosité, d'autre part. Cela aboutit à l'équation différentielle présentée dans le chapitre 1 et qu'on rappelle brièvement ici :

$$8(\alpha\lambda K_1\theta')^2 + \left(2\alpha\lambda K_1 + \frac{\eta a_0 K_1^2}{\Gamma K_2}\right) \theta' - 1 = 0 \quad (4.6)$$

Avec

$$K_1 = \frac{\sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))(2 - \cos(\theta))} \quad (4.7)$$

et

$$K_2 = \frac{2^{-\frac{5}{3}} \cos(\theta) \sin(\theta)}{(1 + \cos(\theta))^{\frac{4}{3}} (2 - \cos(\theta))^{\frac{5}{3}}} \quad (4.8)$$

$$\theta: \text{angle de coalescence} \quad \sin \theta = \frac{x}{r} \quad (4.9)$$

Γ : Tension de surface

a_0 : Rayon initial d'un grain

λ : Temps de relaxation

η : Viscosité

t : Temps α : Facteur de Maxwell, Vaut +1 pour Upper Convected Maxwell Model (UCM) et -1 pour Lower Convected Maxwell Model (LCM).

4.3.1 Généralisation du modèle de Bellehumeur

Comme nous pouvons le constater, cette relation qui permet le calcul de l'angle de coalescence θ à chaque instant t du processus de coalescence, dépend d'un certain nombre de paramètres telle que la tension de surface (Γ), la viscosité (η) et le temps de relaxation (λ) du matériau en question. Dans le cas de la coalescence entre deux grains de polymères différents, il est nécessaire de prendre en compte les propriétés rhéologiques et de surface relatives aux deux matériaux intervenant dans le système de coalescence.

Ainsi, nous avons proposé de généraliser le modèle de Bellehumeur (Equation (4.6)) de façon à reproduire réellement les conditions régissant la coalescence des grains différents. Pour se faire, la stratégie de résolution du problème de coalescence sera modifiée en proposant de résoudre, à la place d'une seule équation, un système de quatre équations qui s'écrit sous la forme suivante:

$$\begin{cases} 8(\bar{\lambda}K_1\theta')^2 + \left(2\bar{\lambda}K_1 + \frac{\bar{\eta}a_0}{\bar{\Gamma}} \frac{K_1^2}{K_2}\right)\theta' - 1 = 0 \\ \bar{\eta} = f(\eta_1, \eta_2) \\ \bar{\lambda} = g(\lambda_1, \lambda_2) \\ \bar{\Gamma} = h(\Gamma_1, \Gamma_2) \end{cases} \quad (4.10)$$

La première équation du système (4.10) est une équation différentielle non linéaire de second ordre qui correspond au modèle de Bellehumeur modifié et qui prend en considération les propriétés équivalentes des deux matériaux $\bar{\eta}$, $\bar{\lambda}$ et $\bar{\Gamma}$.

Celles-ci sont obtenues via des lois de mélange modifiées faisant intervenir les propriétés initiales de chaque matériau. Elles sont données par les relations suivantes:

$$\bar{\eta} = \frac{\eta_1 + k_\eta \eta_2}{1 + k_\eta} = f(\eta_1, \eta_2) \quad (4.11)$$

$$\bar{\lambda} = \frac{\lambda_1 + k_\lambda \lambda_2}{1 + k_\lambda} = g(\lambda_1, \lambda_2) \quad (4.12)$$

$$\bar{\Gamma} = \frac{\Gamma_1 + k_\Gamma \Gamma_2}{1 + k_\Gamma} = h(\Gamma_1, \Gamma_2) \quad (4.13)$$

Avec : k_η , k_λ et k_Γ des facteurs correctifs compris entre 0 et 1 et attribués respectivement à la viscosité, le temps de relaxation et la tension de surface.

Afin d'identifier les propriétés équivalentes du système, il est nécessaire de déterminer les facteurs correctif k_η , k_λ et k_Γ d'une manière à minimiser l'erreur quadratique entre le modèle généralisé et les données expérimentales issues des essais de coalescence. La résolution du système d'équations s'est fait numériquement à l'aide de Matlab.

Figure 4.18 illustre un exemple de résultat obtenu dans le cas de la coalescence d'une particule de PVDF avec un grain de PMMA d'une taille moyenne de 540 μm à 220 °C. La figure montre une confrontation entre le modèle généralisé, développé et les données expérimentales.

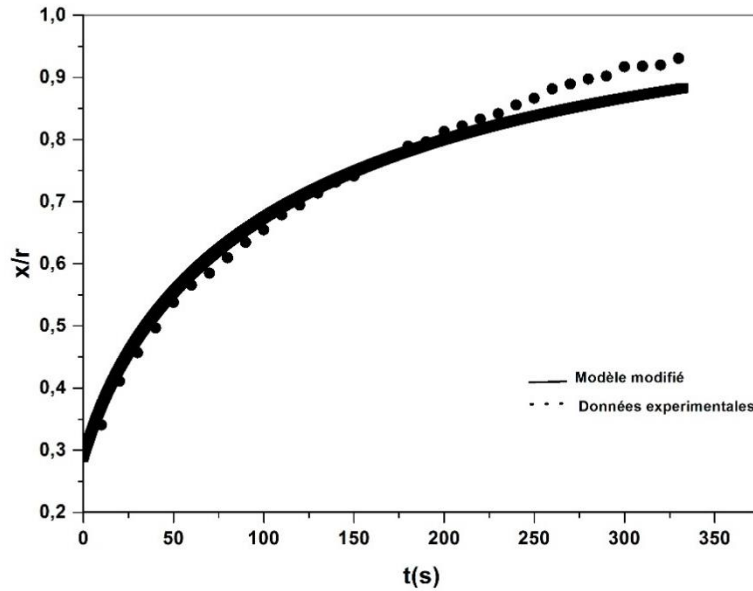


Figure 4.18 . Comparaison entre le modèle numérique de Bellehumeur généralisé avec les données expérimentales ;cas de la coalescence de PVDF/PMMA ($T = 220\text{ °C}$, $a_0 = 540\text{ }\mu\text{m}$)

Comme nous pouvons le constater, le modèle généralisé est en accord avec les données expérimentales. L'erreur a été estimée à 2,7 %. La résolution numérique des équations du système ((4.10) aboutit aux valeurs optimales des propriétés équivalentes que nous noterons η^* , Γ^* et λ^* , respectivement pour la viscosité, la tension de surface et le temps de relaxation.

Le tableau 4-5 regroupe les valeurs optimales obtenues pour les propriétés rhéologiques et de surface.

η^* (Pa.s)	Γ^* (N/m)	λ^* (s)
9727,4	0,0258	0,74

Tableau 4-5 Résultats des propriétés rhéologiques et de surface optimale pour le système de coalescence

La Figure 4.19 illustre un autre exemple de la confrontation modèle / expérimental dans le cas d'un essai à 200 °C avec une taille moyenne initiale des grains de 365 μm . Nous constatons également dans ce cas-là que le modèle de Bellehumeur modifié est en accord avec les données expérimentales de la coalescence entre PVDF et PMMA.

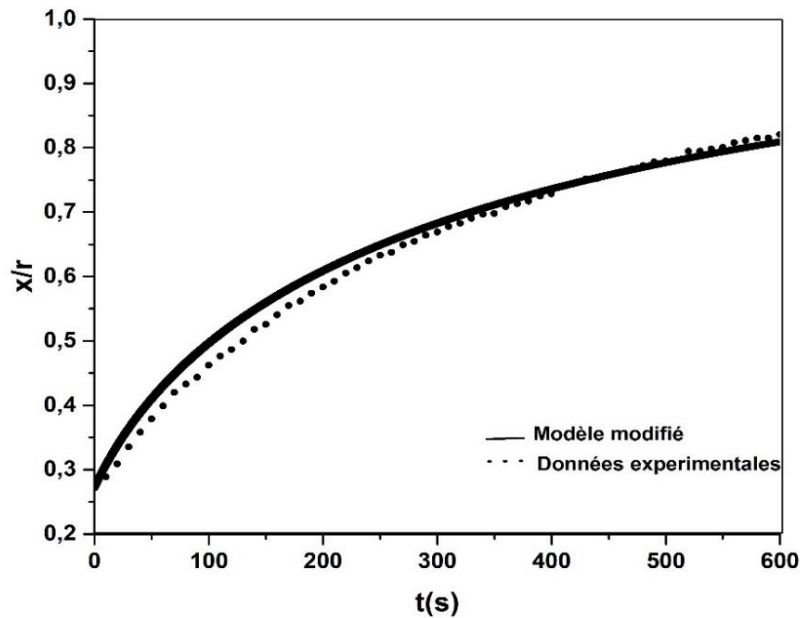


Figure 4.19 Comparaison entre le modèle numérique de Bellehumeur généralisé avec les données expérimentales ;cas de la coalescence de PVDF/PMMA ($T = 200\text{ °C}$, $a_0 = 365\text{ }\mu\text{m}$)

Dans un souci d'améliorer le modèle généralisé et le rendre plus réaliste, nous avons tenté dans notre démarche d'introduire le paramètre « temps » dans le modèle et ce en considérant que les paramètres rhéologiques (viscosité et temps de relaxation) et de tension de surface du système de coalescence dépendent non seulement des caractéristiques de chacun des polymères mis en jeu, mais aussi de l'évolution de la coalescence et de sa cinétique dans le temps. En effet, au cours de la coalescence de deux polymères de natures différentes, la masse molaire du système n'est plus la même mais évolue au cours du temps du fait de l'interpénétration des différentes chaînes moléculaires et de la formation d'un nouveau corps évolutif (zone de mélange). Par conséquent, même si la coalescence se passe en isotherme, la viscosité, évolue au cours du temps. Il en est de même pour la tension de surface qui devrait diminuer au fur et à mesure de la création de l'interface et à la réduction des surfaces libres d'énergie excédentaires des deux grains de polymères.

Ainsi, nous avons proposé un modèle généralisé « time-dépendent » qui s'écrit sous la forme de l'équation (4.14).

$$\left\{ \begin{array}{l} 8(\bar{\lambda}K_1\theta')^2 + \left(2\bar{\lambda}K_1 + \frac{\bar{\eta}a_0 K_1^2}{\bar{\Gamma} K_2} \right) \theta' - 1 = 0 \\ \bar{\eta} = g(\eta_1, \eta_2, t) \\ \bar{\lambda} = f(\lambda_1, \lambda_2, t) \\ \bar{\Gamma} = h(\Gamma_1, \Gamma_2, t) \end{array} \right. \quad (4.14)$$

La figure 4.20, illustre la comparaison entre les résultats expérimentaux obtenus dans le cas de la coalescence PVDF/ PMMA et le modèle généralisé « time-dépendent ». Comme nous pouvons le constater, il existe toujours un écart, du même ordre de grandeur que dans le cas du modèle généralisé, entre le modèle généralisé « time-dépendent » et les données expérimentales. Une erreur de 2,6 % a été enregistrée avec un temps de calcul assez long en comparaison avec le modèle généralisé « simplifié » Ainsi, dans la suite de cette étude, nous allons retenir le modèle généralisé donné par le système d'équations (4.10).

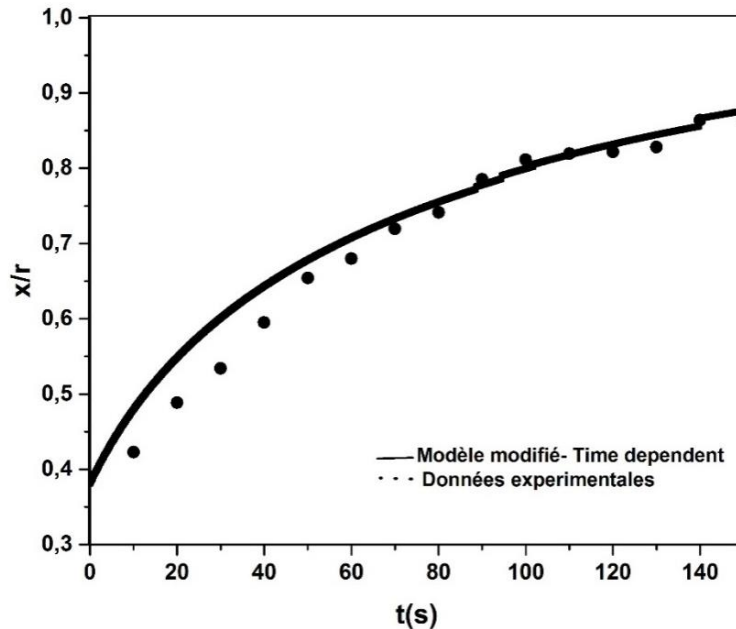


Figure 4.20 Comparaison du modèle modifié-time-dépendent et les données expérimentales de coalescence de PVDF/PMMA (T = 220 °C, $a_0 = 540 \mu\text{m}$)

4.3.2 Étude probabiliste paramétrique des incertitudes

Comme mentionné dans la section 4.1.2, les résultats de la tension de surface obtenus par la méthode de la goutte pendante ont révélé une bonne dispersion due aux incertitudes et erreurs de mesures qui auraient conduit à une mauvaise estimation de la tension de surface, paramètre clé et de passage obligé pour la modélisation de la coalescence. Plus généralement, les incertitudes de mesures sont plus ou moins présentes dès lors qu'une approche expérimentale est mise en place, et il est toujours utile de les prendre en compte dans un processus de modélisation. Ainsi, nous avons tenté d'investiguer l'effet de la tension de surface, la viscosité, le temps de relaxation et la taille des grains sur la coalescence via une étude probabiliste paramétrique des incertitudes couplée au modèle de Bellehumeur généralisé.

Pour ce faire, nous nous sommes basés sur les données statistiques récoltées à partir des différentes expériences réalisées (moyenne et écart type) pour construire des fonctions de densité de probabilité (pdf) pour les variables aléatoires du problème. Ces dernières ont été attribuées aux quatre paramètres incertains du modèle, à savoir la tension superficielle, la viscosité, le temps de relaxation et la taille des grains. Les fonctions de densité de probabilité ont pour but de décrire la dispersion des variables aléatoires ainsi définies. La construction des pdf a été réalisée en se basant sur le théorème du maximum d'entropie introduit par Shanon en 1949 qui stipule que la fonction de densité de probabilité est obtenue en maximisant l'incertitude (ou l'entropie) sur toutes les fonctions densité de probabilités potentielles en utilisant la seule information disponible. Pour plus d'informations sur cette méthode, nous orientons les lecteurs vers les ouvrages détaillés [146].

Dans le cas présent, l'information utilisable (ou disponible) est donnée, d'une part, par la moyenne issue des différentes mesures, et d'autre part, l'écart type (pris égal à 20% pour toutes les variables aléatoires). Par exemple, pour décrire la dispersion de la variable aléatoire indépendante Γ associée au paramètre de tension de surface incertain Γ , l'information utilisable est 0,0258 N/m pour la moyenne et 20 % pour l'écart type.

L'utilisation du théorème du maximum d'entropie permet d'aboutir à une fonction de densité de probabilité de type gaussienne pour les différentes variables aléatoires du problème.

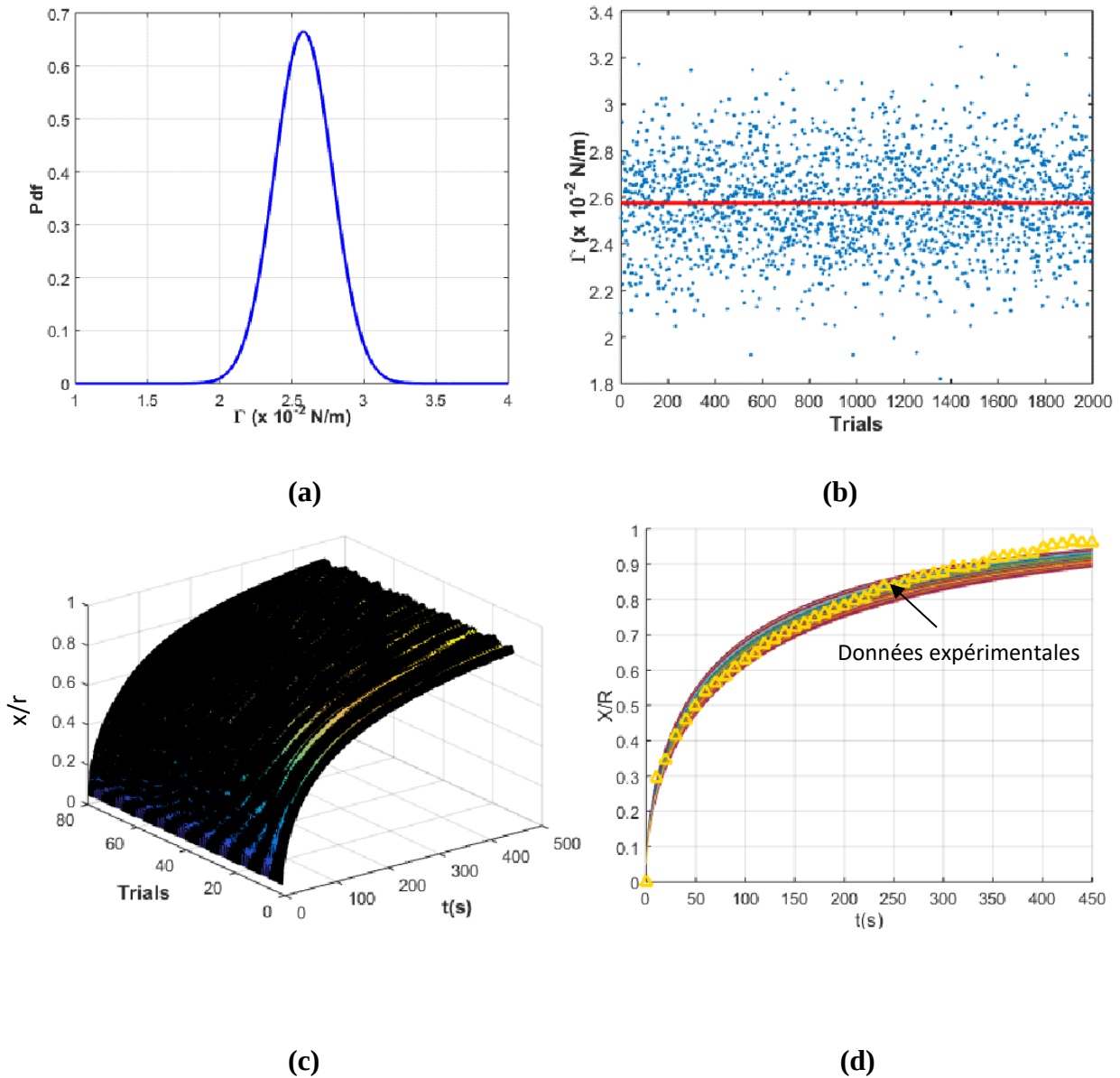


Figure 4.21 Résultats du modèle probabiliste de coalescence: (a) Pdf de la variable aléatoire Γ , (b) Tirages aléatoires de Γ selon son Pdf, (c) Réponses aléatoires de la coalescence, (d) Comparaison des réponses probabilistes avec les données expérimentales de la coalescence PVDF/PMMA ($T = 220 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $a_0 = 540 \text{ }\mu\text{m}$)

La Figure 4.21 illustre un exemple de résultats du modèle numérique probabiliste en tenant compte des incertitudes seulement de la tension de surface. Les autres paramètres d'entrée du modèle ont été fixés à leurs valeurs moyennes. Les figures (a) et (b) montrent, respectivement, le pdf de la variable aléatoire Γ et les 2000 tirages aléatoires effectués selon ce pdf. La ligne continue rouge sur la Figure 4.21 (b) représente la valeur moyenne de la tension superficielle. L'implémentation des fonctions de densité de probabilité dans le modèle de Bellehumeur

généralisé permet de construire différents scénarios de l'évolution de la coalescence au cours du temps, comme le montrent les figures (c) et (d).

On peut constater que les différentes réponses probabilistes de la coalescence présentent une tendance similaire que celles associées aux données expérimentales qui se situent dans le spectre des réponses probabilistes, par analogie à la courbe donnée par le modèle généralisé (Figure 4.18). Dans l'ensemble, les prédictions numériques probabilistes sont en accord avec l'expérience. Notez que l'erreur maximale enregistrée entre la courbe expérimentale et le modèle probabiliste est de 6 %.

Par analogie, nous avons procédé à l'étude probabiliste des trois autres variables aléatoires associées à la viscosité, le temps de relaxation et le rayon du grain.

La figure 4.22 résume les résultats des réponses probabilistes de coalescence en confrontation avec les données expérimentales. On peut constater à partir de ces courbes que la viscosité, la tension de surface et le rayon du grain sont des paramètres influents et qui présentent quasiment des effets similaires sur la coalescence PVDF/PMMA dans ces conditions. La variable aléatoire associée au temps de relaxation, cependant, semble être, d'après les résultats de la figure 4.22 (f), le paramètre le moins influent pour le modèle probabiliste de coalescence. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le phénomène de coalescence est principalement gouverné par les forces visqueuses du polymère et les forces de tension de surface.

Dans la Figure 4.23, on montre l'effet combiné des incertitudes de la viscosité, de la tension de surface et du rayon du grain. Comme prévu, le résultat a mis en évidence un large éventail de réponses probabilistes de coalescence entre les grains de PVDF et PMMA lorsque tous les paramètres influents sont simultanément soumis à des incertitudes. L'erreur maximale enregistrée entre les données expérimentales et le modèle numérique probabiliste est de 11%.

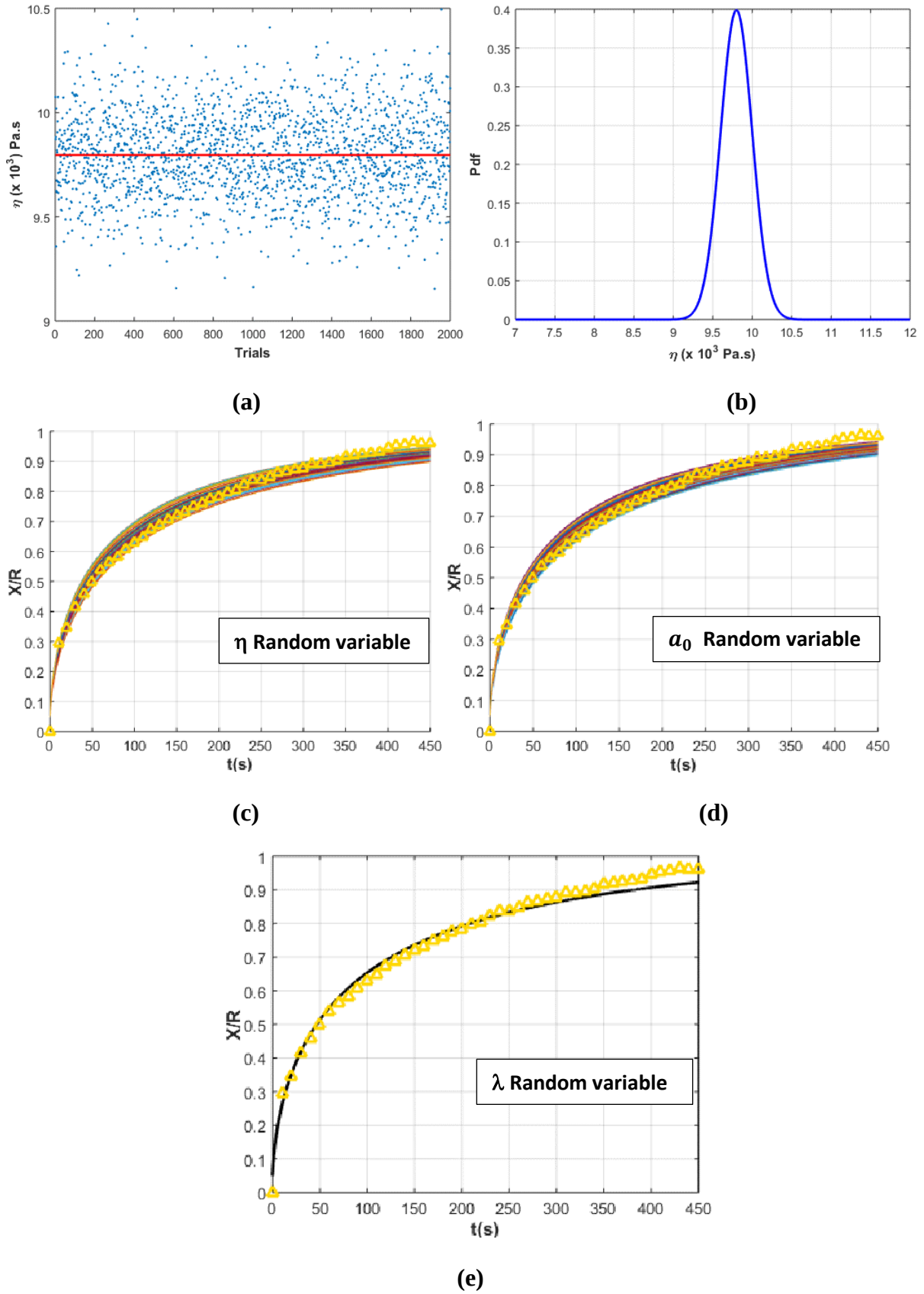


Figure 4.22 Résultats du modèle probabiliste de coalescence: (a) Pdf de la variable aléatoire η , (b) Tirages aléatoires de η selon son Pdf, Cinétique de coalescence : (c) η aléatoire, (d) a_0 aléatoire, (e) λ aléatoire.

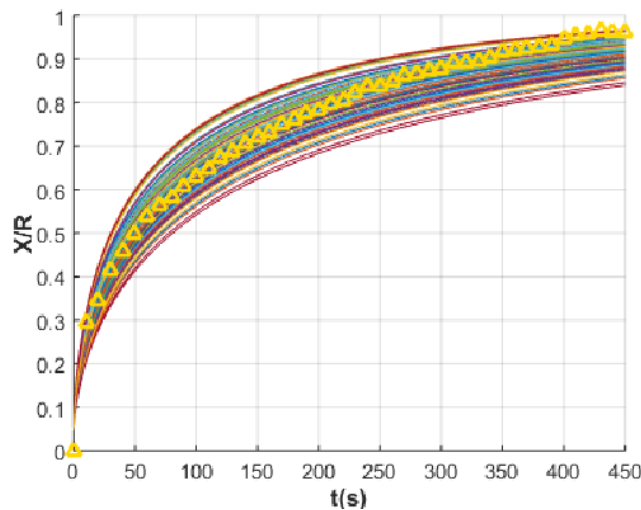


Figure 4.23 Résultats du modèle probabiliste de coalescence : cas du PVDF/PMMA ($T = 220\text{ °C}$, $a_0 = 540\text{ }\mu\text{m}$) (η , Γ et a_0 sont simultanément des variables aléatoires)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons apporté un outil prédictif de la cinétique de la coalescence entre deux grains issus de polymères différents, via la modélisation du phénomène de la coalescence. Un modèle généralisé prédictif basé sur l'approche de Bellehumeur a été mis en place et confronté aux données expérimentales de la coalescence obtenues sur le couple PVDF/PMMA. Ce modèle permet de prendre en compte les propriétés équivalentes du système de coalescence calées par identification expérimentale. Les résultats du modèle testé sur plusieurs cas de coalescence ont prouvé une bonne concordance avec les Data suivant une marge d'erreur inférieure à 3%. Afin d'investiguer la sensibilité du modèle vis-à-vis des incertitudes qui portent sur les paramètres du modèle, à savoir la viscosité, le temps de relaxation, la tension de surface et le rayon du grain, une étude probabiliste a été menée. Il en ressort que le modèle de coalescence probabiliste est peu sensible au temps de relaxation. A contrario, la viscosité, la tension de surface et le rayon du grain semblent affecter similairement les résultats de modélisation.

Les observations constatées à l'issu des essais de coalescence menés sur le deuxième couple ABS/PC ont dévoilé un nouveau phénomène que nous avons appelé « phénomène d'enrobage » et qui se manifeste par la formation d'un seul grain par enrobage du grain le plus visqueux. Dans ce cas, nous n'assistons pas à une coalescence réelle et au sens classique des grains de

polymères, comme c'est le cas pour le couple « modèle » PVDF/PMMA. Ce comportement est dû à la miscibilité partielle entre les deux polymères prouvée dans le chapitre précédent.

Dans le prochain chapitre, on se propose de mettre en place un outil de simulation numérique sous Fluent qui permet de visualiser le phénomène de coalescence et d'enrobage et notamment, la formation de l'interface et de l'interphase pour les deux couples de polymères étudiés.

Chapitre 5 Simulation numérique de la coalescence des grains de polymères différents

Introduction.....	125
5.1 Méthodes pour la simulation de la coalescence	125
5.2 Simulation numérique de la coalescence de polymères non miscibles sous Fluent 127	
5.2.1 Modélisation numérique- Construction du domaine d'étude.....	127
5.1.1 Principe de la méthode VOF	128
5.2.2 Traitement numérique et interpolation près de l'interface sous Fluent	130
5.1.2 Application de la méthode VOF pour un mélange non miscible	132
5.3 Simulation numérique de la coalescence de polymères miscibles	139
5.3.1 Principe de la méthode Mixture	139
5.2.3 Différence entre le modèle Mixture et VOF	139
5.2.4 Mise en équations	140
5.2.5 Application de la méthode Mixture pour un mélange miscible	141
Conclusion.....	147

Introduction

L'objectif de ce dernier chapitre est de représenter numériquement les phénomènes de coalescence et d'enrobage observés pour les couples de polymères miscibles et partiellement miscibles respectivement. Le but étant de tenter d'analyser les écoulements aux interfaces non accessibles via l'expérience.

Le chapitre sera divisé donc en deux parties. Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à la simulation du phénomène d'enrobage observé entre les deux particules partiellement miscibles ABS et PC. Dans ce cas, la notion de miscibilité partielle entre les deux matériaux ne peut pas être exprimée dans le langage de la simulation, nous allons pour des raisons pratiques considérer alors le système comme étant immiscible. Il est donc nécessaire d'exploiter l'outil de simulation qui doit tenir en compte de cet aspect, en d'autres termes, il faudra prendre en considération ce caractère non miscible entre les matériaux mis en jeu dans la mise en équation du système.

La deuxième partie du chapitre sera dédiée à la simulation du phénomène de la coalescence entre deux grains différents, observée entre PVDF et PMMA. Dans ce cas-là, analogiquement au premier cas, il est important d'adapter la simulation à la nature différente des particules. Par conséquent, l'hétérogénéité matérielle introduite en termes de propriétés rhéologiques des deux polymères (la viscosité et la tension de surface..) doit être prise en considération dans les formalismes de la simulation.

Pour chaque partie, nous allons détailler le principe de la méthode de simulation utilisée ainsi que les équations adoptées par chaque méthode. Nous allons ensuite présenter les résultats les plus intéressants obtenus pour chaque cas.

5.1 Méthodes pour la simulation de la coalescence

Il existe deux sortes de méthodes et outils numériques utilisés pour simuler la coalescence des grains. On retrouve, l'approche lagrangienne (méthode SPH par exemple) [96, 97, 147] et l'approche eulérienne (Volume fini éléments finis, ...). Chaque approche présente des points forts et des points faibles. Par exemple, avec la méthode SPH, les résultats sont qualitatifs et non pas quantitatifs. Cependant, cette méthode présente un avantage comme le fait qu'elle soit adaptée aux géométries complexes et aux écoulements à surface libre (rotomoulage).

Par ailleurs, l'approche eulérienne quant à elle, a un inconvénient qui est un temps de calcul excessivement long pour des phénomènes rapides, et des phénomènes présentant de fort gradient de masse volumique et de densité notamment aux interfaces dans les écoulements diphasiques. Par contre, les résultats dans ce cas-là sont quantitatifs (meilleure précision) et représentent mieux la physique mise en jeu. Dans ce qui suit, nous avons opté pour une approche eulérienne basée sur un code volume finis (Ansys Fluent).

La simulation de la coalescence se fera donc à l'aide d'un code volume fini, cela implique l'utilisation de modèles multiphasiques ce qui constitue une difficulté en soit. Pour la présente étude, notre choix s'est porté sur l'analyse de deux configurations de coalescence entre polymères miscibles et partiellement miscibles (notons que dans cette partie de l'étude, les deux polymères seront considérés comme étant immiscibles étant donné que la notion de miscibilité partielle ne peut être intégrée numériquement). Chaque configuration nécessite une modélisation appropriée. Dans ce qui suit, nous allons présenter une étude préliminaire des deux configurations de coalescence afin d'apporter des compléments qualitatifs à l'étude expérimentale réalisée en amont et présentée dans les chapitres précédents. En effet, la caractérisation de l'interface formée entre les deux grains miscibles (PVDF/PMMA) étant inaccessible à l'aide des études expérimentales, nous espérons ainsi à travers l'outil numérique apporter un nouvel éclairage sur l'interaction entre les deux phases.

La simulation numérique du phénomène de la coalescence de deux grains de polymères différents sera abordée en utilisant des modèles multiphasiques basés sur deux approches. La première approche est basée sur le Volume Of Fluid (VOF) [148] afin de simuler la coalescence de deux phases immiscibles. La deuxième approche est basée sur une méthode de type Mixture [5] et qui est communément utilisée dans le cas des systèmes multiphasiques miscibles. Dans les deux cas, on considérera trois phases ; deux polymères (phase 1 et 2) et l'air (phase 3). Les surfaces libres étant très compliquées à modéliser avec une approche eulérienne, cela conduit à des difficultés d'ordre numérique et parfois à des résultats non physiques comme sera présenté dans les sections suivantes.

5.2 Simulation numérique de la coalescence de polymères non miscibles sous Fluent

5.2.1 Modélisation numérique- Construction du domaine d'étude

La pertinence de la modélisation repose sur le choix des phénomènes à prendre en considération. En effet, le modèle est indissociable de l'application envisagée et des hypothèses adoptées. Dans le but d'éviter de proposer des lois trop complexes faisant intervenir un grand nombre de paramètres, il faudra prendre en considération, que les phénomènes susceptibles de jouer un rôle significatif sur le comportement.

Notre étude traite un problème bidimensionnel en supposant que l'écoulement est newtonien (limite du code de simulation) et incompressible. De plus, au cours du procédé du rotomoulage, le taux de cisaillement est très faible, considéré négligeable, d'où l'hypothèse du fluide newtonien. Il faut noter que notre étude est effectuée à température constante fixée à 220 °C (conformément aux essais).

Le maillage du domaine d'étude a été généré sous Gambit en utilisant des éléments quadratiques, ces derniers offrent une meilleure précision et rapidité en terme de temps de calcul. Après avoir discrétisé spatialement le domaine d'étude, on définit deux cercles internes au domaine qui représentent les deux grains de polymères posés sur un support solide. On définit ensuite les matériaux à utiliser pour simuler les deux cas, mélanges miscible et partiellement miscibles. Pour fermer le domaine, on introduit les conditions aux limites qui consistent à appliquer une pression atmosphérique aux frontières de sortie (Zone 1, Zone 2 et Zone 3) de type Pressure-outlet et une vitesse nulle sur la quatrième frontière (Zone 4) de type " Wall" comme on observe expérimentalement au cours du procédé du rotomoulage. A ceci s'ajoute la force de pesanteur qu'on prend en compte en tant que l'unique force extérieure appliquée sur les deux grains.

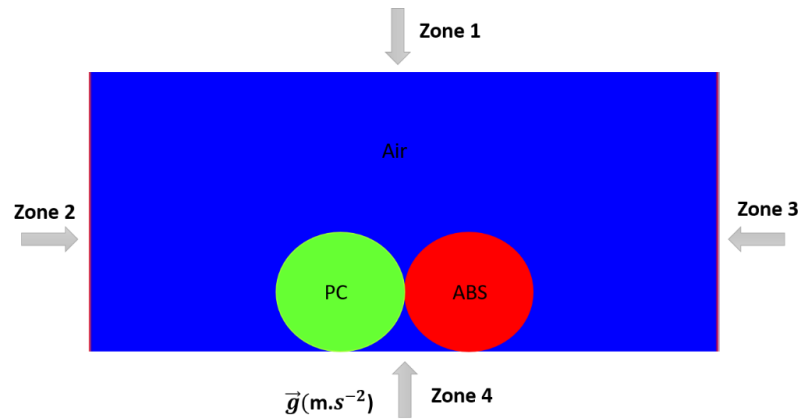


Figure 5.1 Conditions aux limites appliquées au modèle numérique utilisé sous Fluent

Dans notre cas d'étude, la simulation de la coalescence entre deux matériaux différents, impliquant ainsi différentes propriétés rhéologiques et de surface, peut s'avérer trop complexe si on veut intégrer toute la multi physique du phénomène. Par conséquent, on introduit des hypothèses dans le but de simplifier la simulation et de permettre la prise en compte de l'évolution du mélange triphasique non miscible (Air/ABS/PC). En effet, les hypothèses consistent à négliger le phénomène de la diffusion massique ainsi que le comportement viscoélastique des polymères. Dans ce contexte, un modèle général d'évolution du mélange, basé sur des lois de conservation a été utilisé.

5.1.1 Principe de la méthode VOF

L'approche Volume Of Fluid VOF est utilisée particulièrement pour les mélanges multiphasiques non miscibles sans transfert de masse entre les phases. En effet, dans le cas d'un mélange triphasique hétérogène, l'évolution des phases est indépendante dans le sens où chaque phase évolue séparément. Cependant, l'interaction entre les phases se situe au niveau de l'interface où les tensions inter-faciales jouent un rôle important.

L'idée principale de la méthode VOF repose sur l'utilisation d'une fonction discrète qui représente la fraction volumique d'un des deux fluides dans chaque volume de contrôle. Cette fonction traduit le taux de présence d'une phase k dans le volume de contrôle, noté α_k , comprise entre 0 et 1 pour la phase k considérée.

0,95	0,8	0,3	0	0
1	1	1	0,6	0
1	1	1	1	0,3
1	1	1	1	0,8
1	1	1	1	0,95

Figure 5.2 Illustration de la fraction volumique traduisant le taux de présence en fluide rose (phase élémentaire) dans les volumes de contrôle

Dans cette configuration, trois cas de figure peuvent se présenter. On peut les définir de la manière suivante:

$\alpha_K = 0$: la phase k est totalement absente.

$\alpha_K = 1$: la phase k est totalement présente.

$0 < \alpha_K < 1$: à l'interface entre les deux phases.

En effet, le mélange est traité comme étant des milieux indépendants, chaque phase constitue un milieu homogène. La raison pour laquelle les équations de Navier-Stokes sont développées séparément. On aura donc des systèmes d'équations indépendants régissant les trois phases. En fait, la complexité de cette méthode réside dans le suivi de la position de l'interface le long de son mouvement. Pour ce faire et afin de suivre le mouvement de l'interface, la fraction volumique est advectée par le champ de vitesse local, selon l'équation de conservation suivante:

$$\frac{\partial \alpha_k}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \alpha_k = 0 \quad (5.1)$$

Dans ce contexte, on présente le système d'équations de Navier-Stokes utilisé sous Fluent pour la modélisation de l'écoulement tri-phasique.

La première équation représente l'équation de la conservation de la masse exprimée de la manière suivante:

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \alpha_k \rho_k = 0 \quad (5.2)$$

La deuxième équation traduit la conservation de la quantité de mouvement définie par:

$$\frac{\partial \alpha_k \rho_k \vec{V}}{\partial t} + \vec{V} \cdot \vec{\nabla} (\alpha_k \rho_k \vec{V}) = -\vec{\nabla} P + \underline{\underline{\Delta \tau_k}} + \alpha_k \rho_k \vec{g} + \vec{F} \quad (5.3)$$

où

α_k : La fraction volumique de la phase k .

ρ_k : La masse volumique de la phase k .

$\underline{\underline{\tau_k}}$: Le tenseur des contraintes.

$\vec{g}$: La force de pesanteur.

$\vec{F}$: La force volumique dérivée de la tension de surface.

k : varie entre 1, 2 et 3.

5.2.2 Traitement numérique et interpolation près de l'interface sous Fluent

Le modèle de la tension de surface utilisé dans Fluent est basée sur l'approche "Continuum Surface Force" (CSF) proposée par Brackbill et al [150]. En effet, l'intégration de cette force dans l'équation de la conservation de la quantité de mouvement ne se fait qu'au niveau de l'interface. De ce fait, l'évaluation de cette force est basée essentiellement sur la détermination de la courbure κ de la surface par le biais de plusieurs paramètres à savoir la normale $\vec{n}$ qu'on calcule à partir du gradient local de la fraction volumique de la phase k , notée α_k exprimée comme suit :

$$\vec{n} = \vec{\nabla} \alpha_k \quad (5.4)$$

Ensuite, la courbure κ est définie comme étant la divergence du vecteur normal unitaire qu'on note $\tilde{n}$ donnée par l'équation suivante :

$$\kappa = \nabla \tilde{n} \quad (5.5)$$

avec

$$\tilde{n} = \frac{\vec{n}}{\|\vec{n}\|} \quad (5.6)$$

Finalement, on obtient l'expression explicite de la force volumique de la tension de surface qui dépend des paramètres expliqués précédemment sous la forme suivante :

$$F_{vol} = \sum \sigma_{ij} \frac{\alpha_i \rho_i \kappa_j \nabla \alpha_j + \alpha_j \rho_j \kappa_i \nabla \alpha_i}{\frac{1}{2}(\rho_i + \rho_j)} \quad (5.7)$$

Il est à noter que la considération des effets de tensions de surface dans un maillage triangulaire ou tétraédrique n'est pas assez précise que dans un maillage quadratique ou hexaédrique. De ce fait, il est aussi important de mailler avec ces derniers au niveau de la zone de l'interface [150].

La méthode VOF est dérivée de l'approche Euler-Euler, ce qui permet de préciser que la technique du suivi de l'interface est appliquée à un maillage fixe. L'équation permettant de suivre l'interface dans son mouvement (5.1) peut être traitée numériquement soit à l'aide d'un schéma temporel implicite, soit à l'aide d'un schéma temporel explicite [151]. La qualité de la méthode VOF dépendra de la discrétisation de cette équation, mais aussi des méthodes de reconstruction d'interface développées pour améliorer sa description.

La figure 5.3 présente un exemple, avec les méthodes de reconstruction "GeoReconstruct" et "donor-acceptor" de Fluent.

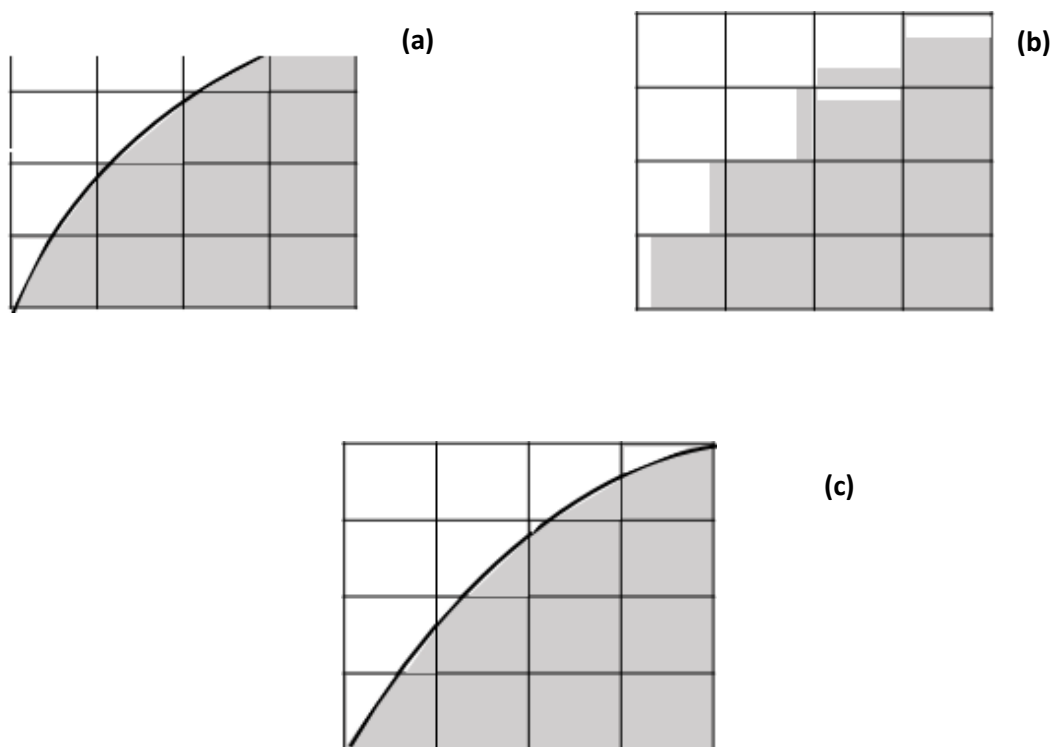


Figure 5.3 Techniques de reconstruction d'interface sous Fluent : Interface réelle (a), Schéma donor (b), Schéma piecewise-linear (c)

5.1.2 Application de la méthode VOF pour un mélange non miscible : ABS-PC

Les premiers calculs effectués en utilisant les propriétés des matériaux d'étude, ont conduit à une divergence numérique. Par conséquent, dans un premier temps nous avons eu recours à l'utilisation d'une viscosité artificielle pour l'air afin de stabiliser les calculs. Toutefois, même avec cet artifice numérique, le problème de divergence numérique n'a pas été évité. Nous avons donc supposé que cette divergence numérique est due aux valeurs importantes des viscosités de nos matériaux d'étude. Afin de remédier à cette problématique, nous avons décidé d'adopter de nouveaux matériaux P1 et P2 (Figure 5.4), dont les viscosités sont plus faibles tout en gardant un rapport de viscosité proche du cas réel. On note alors P1 (en couleur verte) le polymère qui enrobe P2 (en couleur rouge). Cependant, ces matériaux doivent être représentatifs de point de vue physique ; autrement dit ; il ne faut pas s'éloigner du phénomène réel qu'on vise à simuler. Pour ce faire, une campagne de tests numériques a été effectuée dans le but d'aboutir à des valeurs de viscosités optimales qui sont à la fois représentatives et qui assurent une stabilité numérique.

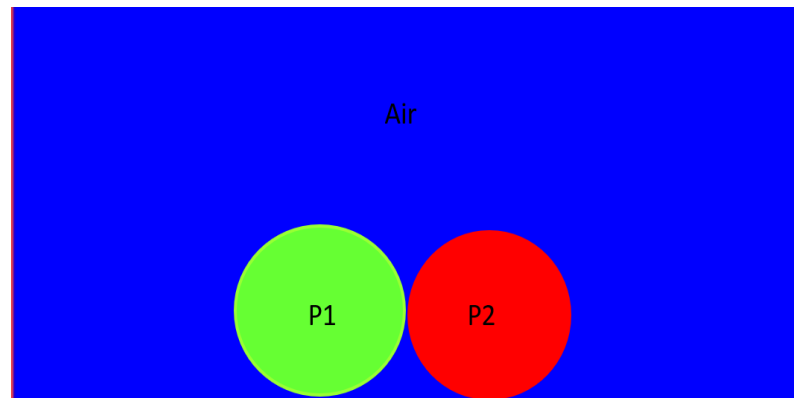


Figure 5.4 Modèle numérique utilisé sous Fluent

- **Résultats et interprétations**

- ◆ **Effet du rapport des viscosités**

Nous avons dans un premier temps menés une campagne de simulations variant le rapport des viscosités entre nos deux matériaux afin d'atteindre le rapport optimale. Le rapport réel existant entre ABS et PC à une très faible vitesse de déformation est égale à 4. Pour cette campagne de calcul, la tension de surface et la taille des grains ont été fixés, seule la viscosité a été variée.

Tests effectués	$\mu_1 (Pa.s)$	$\mu_2 (Pa.s)$	$\frac{\mu_2}{\mu_1}$
Test 01	1	4	4
Test 02	1	10	10
Test 03	1	7	7

Tableau 5-1: Rapport des viscosités entre P1 et P2

Test 1 : Le résultat obtenu dans ce cas de figure est présenté dans la Figure 5.5.

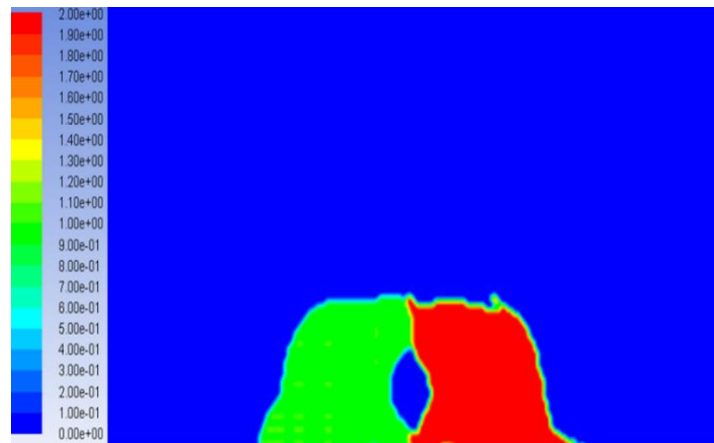


Figure 5.5 Résultat obtenu dans le cas du test 1

Le résultat obtenu dans le cas du premier test, avec un rapport de viscosités réel et égale à 4, ne montre pas une différence quant au comportement des phases. Les deux grains se comportent de la même manière. Nous allons donc augmenter le rapport dans le test suivant, en augmentant la viscosité de P2.

Test 2: Le résultat obtenu dans ce cas de figure est présenté dans la Figure 5.6

Dans ce cas, un rapport des viscosités très élevé (égale à 10), est défavorable à la simulation du phénomène d'enrobage. La différence des viscosités entraîne une configuration où le grain ayant la viscosité la plus élevée garde son état complètement solide au moment où le deuxième grain s'affaisse sans montrer une tendance d'écoulement vers son grain voisin comme nous l'avons observé expérimentalement.

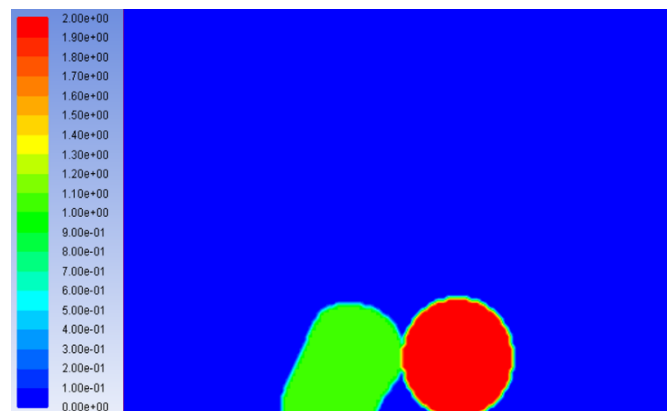


Figure 5.6 Résultat obtenu dans le cas du test 2

Test 3 : La Figure 5.7 montre le résultat obtenu avec un rapport des viscosité entre les deux matériaux égal à 7.

Le rapport des viscosités utilisé dans ce calcul, est égal à 7 et ne représente pas le rapport réel des viscosité des matériaux ABS/PC mesuré expérimentalement. Cependant, ce rapport mène à un résultat encourageant par rapport aux précédents. Effectivement, on observe dans ce cas-là, un écoulement des deux polymères à des vitesses différentes. Cependant le phénomène d'enrobage observé expérimentalement n'a pas été obtenu dans ce cas de figure.

Dans le but de se rapprocher encore plus du cas réel, nous allons fixer ce rapport des viscosités et varier les autres paramètres du mécanisme afin d'étudier l'influence de chaque facteur sur la simulation du phénomène d'enrobage.

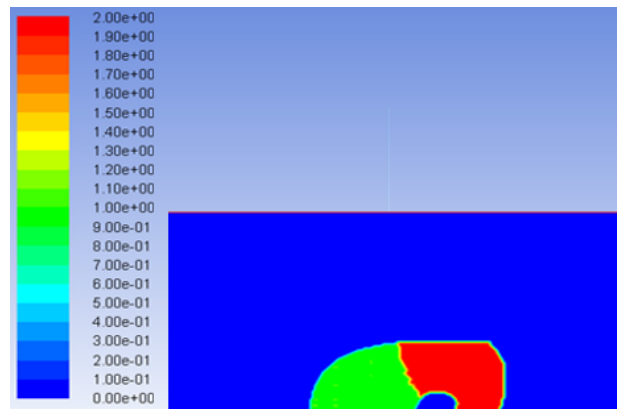


Figure 5.7 Résultat obtenu dans le cas du test 3

◆ Influence de la tension de surface (Angle de contact)

Dans cette partie nous allons étudier l'effet de la tension de surface sur le phénomène d'enrobage. La variation de la tension de surface se fera à travers la variation de l'angle de contact, étant donné qu'on peut également mesurer la tension de surface à travers la mesure de l'angle de contact.

Sous Fluent, une option supplémentaire peut être introduite au niveau des conditions aux limites concernant l'adhérence à la paroi. Cette option consiste justement à la prise en compte de l'angle de contact. Son atout réside à l'ajustement du vecteur normal à l'interface dans les cellules proche de la paroi. Par conséquent, la courbure de l'interface près de la paroi est alors corrigée.

La figure 5.8 montre la nouvelle configuration utilisée avec l'introduction de l'angle de contact :

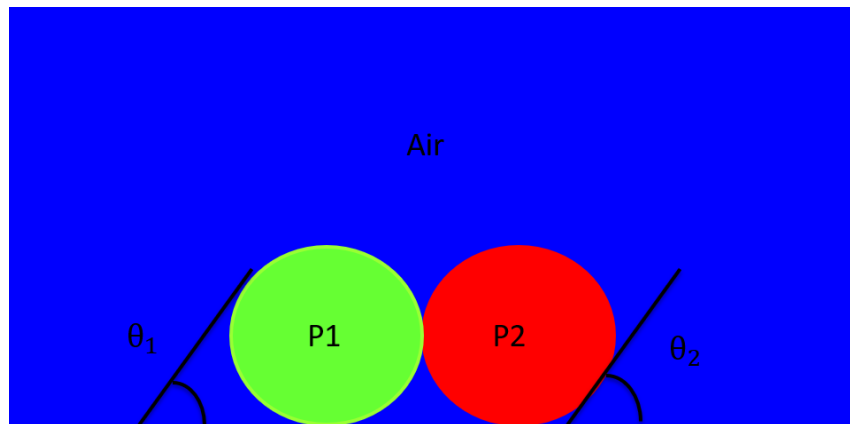


Figure 5.8 Définition des angles de contact pour la simulation

Le tableau 5-2, regroupe les valeurs les plus importantes des angles de contact testés. Dans ce cas-là, la taille des grains ainsi que le rapport des viscosités restent constants

Tests effectués	θ_1 (°)	θ_2 (°)
Test_01	60	30
Test_02	90	10
Test_03	120	10

Tableau 5-2: Les différents tests numériques menés en variant les angles de contact

D'après le résultat de la Figure 5.9, nous pouvons constater l'effet de l'angle de contact dans cette problématique. Nous avons trouvé que, d'une part, plus l'angle de contact de P2 est faible, plus ce dernier a tendance à s'affaisser plus facilement. D'autre part, pour le polymère P1, un angle de contact important favorise son écoulement tout en gardant relativement sa forme. Donc, d'une manière analogue à la coalescence, la tension de surface favorise le phénomène d'enrobage. Toutefois, dans le cas de ce dernier la tension de surface du polymère qui enrober le deuxième doit être plus importante que celle de l'autre grain mis en jeu.

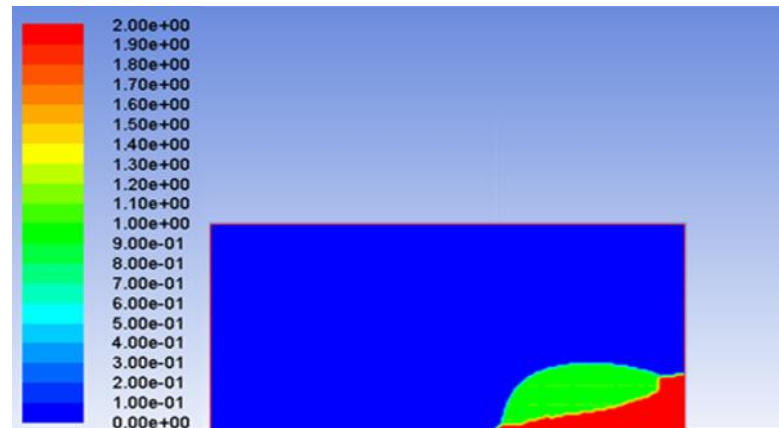


Figure 5.9 Résultat obtenu pour dans le cas du test 4

Ce résultat (Figure 5.9) ne représente pas le phénomène d'enrobage exactement observé. Par ailleurs, il nous permet de définir les angles optimaux pour les deux grains, permettant ainsi une facilité de la simulation du phénomène (test 4).

◆ Influence de la taille des grains

Après avoir défini le rapport des viscosités ainsi que les angles de contact optimaux à partir des sections précédentes, nous allons étudier l'effet de la taille du grain solide. Pour ce faire nous allons réduire la taille du grain P2 afin de favoriser son enrobage par le grain P1. La Figure 5.10, représente la configuration du modèle dans le cas où on réduit la taille du grain.

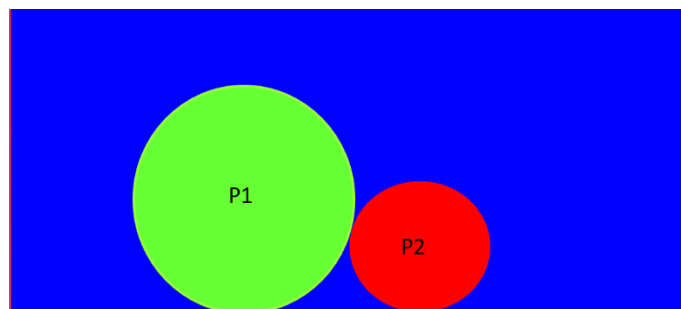


Figure 5.10 Configuration utilisée avec réduction de la taille de P2 (grain solide)

D'après la Figure 5.11, nous pouvons constater que la réduction de la taille du grain P2 a favorisé le phénomène d'enrobage. Contrairement aux résultats précédents, même si nous observons un écoulement du polymère P2, on voit bien que le polymère P1 le contourne avec la formation d'une zone où on observe un recouvrement du polymère P2 par le P1 (t_f).

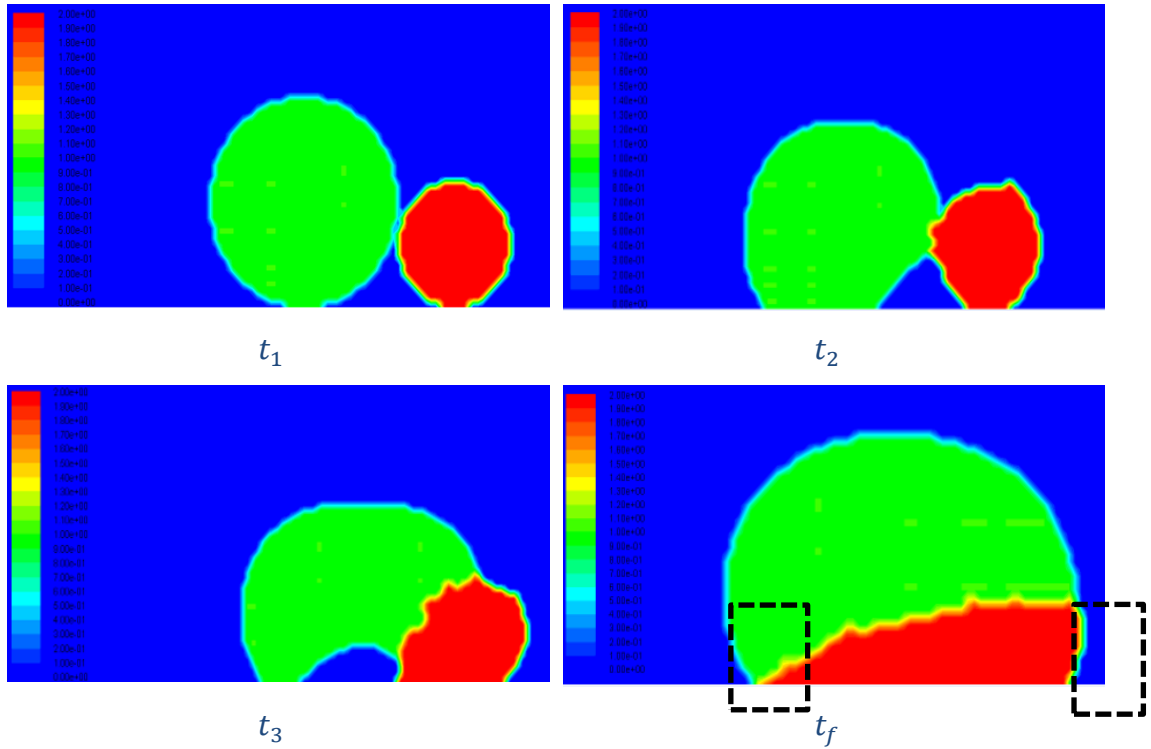


Figure 5.11 Résultat de simulation du phénomène d'enrobage à différents instants t

A partir des sections précédentes, nous avons pu définir les paramètres optimaux pour la simulation du phénomène d'enrobage. Le rapport de viscosité optimale a été fixé égal à 7, la tension de surface doit être plus importante pour le polymère qui doit contourner le deuxième ($\theta_1 = 120^\circ$ et $\theta_2 = 10^\circ$) et enfin, la taille du grain le moins visqueux doit être plus faible.

5.3 Simulation numérique de la coalescence de polymères miscibles

5.3.1 Principe de la méthode Mixture

Le modèle Mixture est le modèle numérique le plus préconisé pour représenter un mélange multiphasique miscible de polymères. Cette approche est basée sur un modèle multiphasique où les propriétés des phases sont calculées en s'appuyant sur la loi de mélange définie comme suit [153–157]:

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \quad (5.8)$$

$$\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k \quad (5.9)$$

$$\sum_{k=1}^n \alpha_k = 1 \quad (5.10)$$

La fraction massique qu'on note ω_K est définie comme suit :

$$\omega_k = \frac{\rho_k}{\rho} \quad (5.11)$$

Généralement, la fraction massique est utilisée dans le cas où la diffusion massique est prise en compte et est régie par la loi de Fick. Dans notre cas, comme mentionné en introduction, on ne prend pas en considération le transfert de masse entre les phases du système.

5.1.3 Différence entre le modèle Mixture et VOF

Le modèle Mixture présente deux principales différences par rapport au modèle VOF à savoir:

- Le modèle Mixture permet l'interpénétration des phases. Les fractions volumiques α_K dans un volume de contrôle peuvent alors être comprises entre 0 et 1 en fonction de l'espace occupé par une phase k .

- Le modèle Mixture présente un avantage supplémentaire au sens où les phases peuvent se déplacer avec des vitesses différentes en activant l'option "Slip Velocity". Dans le cas où les phases se déplacent avec une même vitesse, le mélange est alors considéré comme étant un mélange multiphasique homogène.

5.1.4 Mise en équations

Dans notre cas on considère l'écoulement isotherme et par conséquent l'équation de l'énergie sera négligée. Le système à résoudre est l'équation de conservation de masse :

$$\frac{\partial \rho_m}{\partial t} + \vec{V}_m \cdot \vec{\nabla} \rho_m = 0 \quad (5.12)$$

Et l'équation de conservation de quantité de mouvement :

$$\frac{\partial \rho_m \vec{V}_m}{\partial t} + \vec{V}_m \cdot \vec{\nabla} (\rho_m \vec{V}_m) = -\vec{\nabla} P + \underline{\underline{\Delta \tau_m}} + \rho_m \vec{g} + \vec{F} \quad (5.13)$$

Avec

$$\underline{\underline{\tau_m}} = 2 \mu_m \underline{\underline{D}} = \mu_m (\vec{\nabla} \cdot \vec{V}_m + \vec{\nabla}^t \vec{V}_m) \quad (5.14)$$

$$\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \quad (5.15)$$

$$\vec{V}_m = \frac{\sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k \vec{v}_k}{\rho_m} \quad (5.16)$$

où $\vec{V}_m$ est la vitesse massique moyenne

5.1.5 Application de la méthode Mixture pour un mélange miscible : PVDF-PMMA

Pour cette partie, analogiquement au cas immiscible, nous allons garder le même modèle numérique étant donné que la coalescence évolue dans les mêmes conditions (Figure 5.4). En fait, ce qui va changer c'est plutôt la nature des phases (matériaux miscibles dans ce cas-là). Comme mentionné en amont, nous allons recourir à une viscosité artificielle pour l'air ainsi que pour les matériaux d'étude afin de stabiliser les calculs.

• Résultats et interprétations

◆ Effet du rapport des viscosités

Une campagne de plusieurs simulations a été lancée afin d'étudier l'effet du rapport de viscosité dans le cas miscible. Le Tableau 5-3 regroupe différentes valeurs des rapports de viscosités utilisés au cours des tests réalisés (sachant que le rapport réel entre nos matériaux d'étude est de 3). Les grains dans ce cas-là ont la même taille initiale a_0 .

Tests effectués	μ_1	μ_2	$\frac{\mu_2}{\mu_1}$
Test 01	1	10	10
Test 02	1	3	3
Test 03	1	1,2	1,2
Test 04	0,1	0,2	2

Tableau 5-3: Les différents tests menés en variant le rapport des viscosités

Test – 01 : Au cours de ce test, un rapport de viscosité élevé a été utilisé dans le but d'investiguer l'effet d'un rapport élevé dans le cas d'un système miscible. Par conséquent, le résultat observé dans la Figure 5.12 était attendu. En effet, même si les deux polymères présentent un certain degré d'interaction et de miscibilité, un rapport des viscosités élevé entre les deux matériaux ne favorise pas leur coalescence. Le grain dont la viscosité est importante garde quasiment son état initial (solide) et le deuxième grain s'affaisse très rapidement.

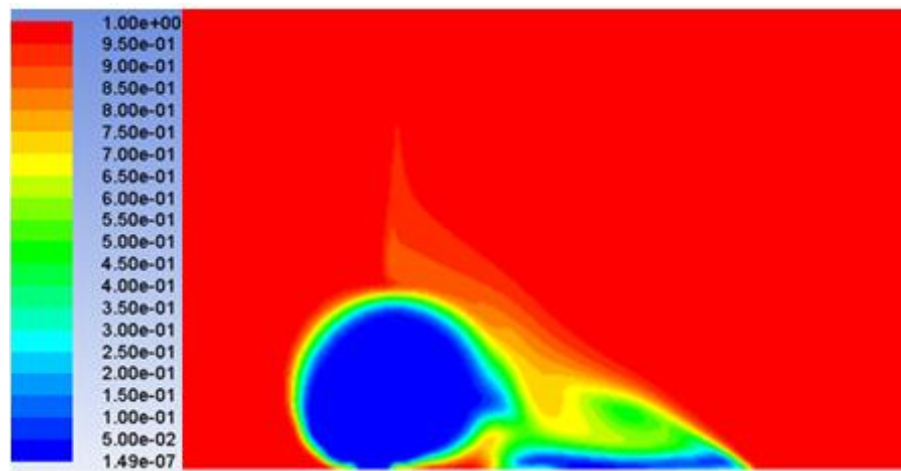


Figure 5.12 Résultat obtenu pour un rapport de viscosité égale à 10

Test – 02: Dans ce cas d'étude, le rapport des viscosités considéré est le rapport réel entre les matériaux (PVDF et PMMA). Comme illustré dans la Figure 5.13 (a), les deux grains de polymères s'affaissent en formant une interface. La réduction du rapport des viscosités entre les deux matériaux est un paramètre donc favorable à la simulation du phénomène de coalescence. Nous avons ensuite mesuré à l'aide du logiciel de post traitement de Fluent, l'épaisseur de l'interphase formée dans ce cas de figure et le résultat est illustré dans la Figure 5.13 (b).

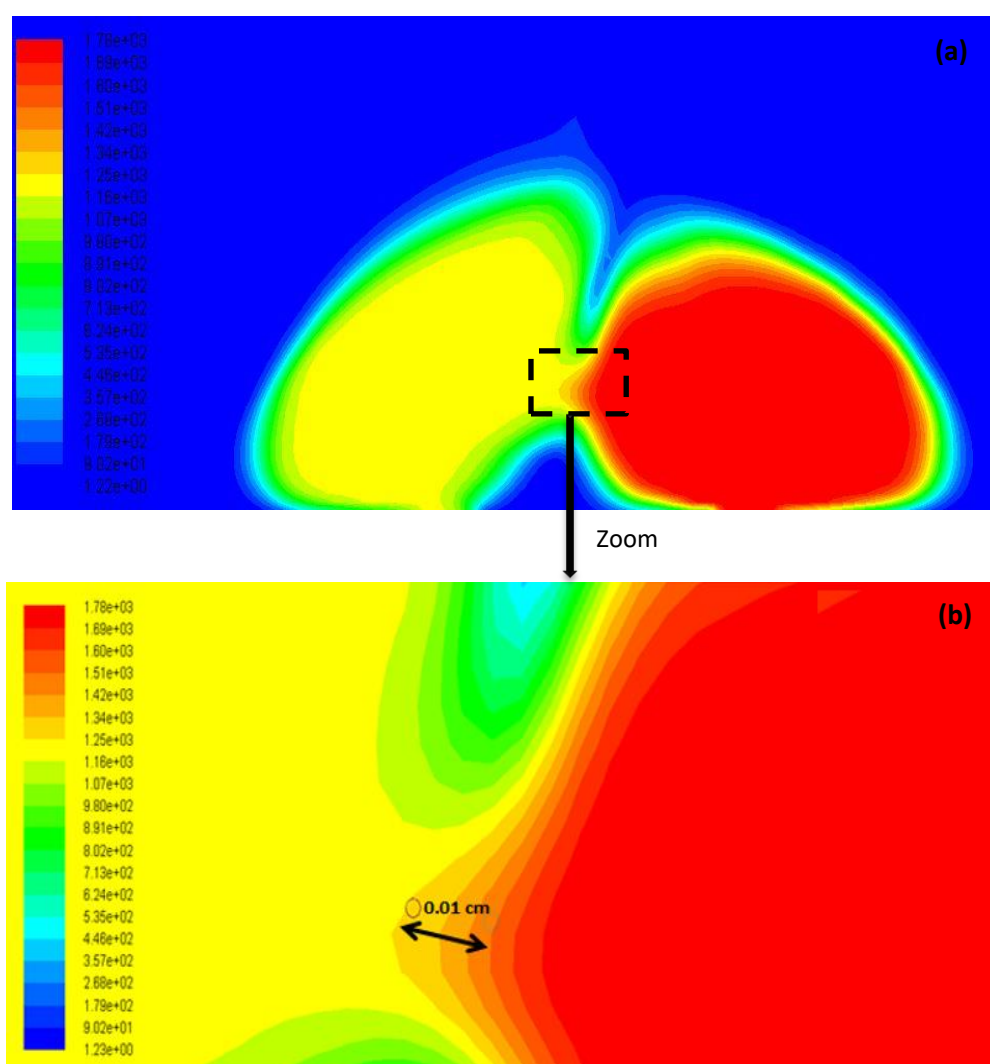


Figure 5.13. Résultat de coalescence présenté en fonction de la masse volumique (a). Mesure de l'épaisseur de l'interface (b)

Test-03: Dans ce cas de calcul, on réduit encore le rapport de viscosité dans le but de mieux étudier son influence sur l'interface de coalescence.

Le résultat montre que les deux grains coalescent et l'interface formée est plus importante avec une présence d'une bulle d'air qui reste piégée, ce qui est représentatif du cas réel (phénomène de formation et emprisonnement de bulles d'air lors de la coalescence et densification des grains de polymères) (Figure 5.13 (a)). Cependant nous observons la formation d'une crête, qui ne représente pas un résultat physique. En effet, la formation de la crête est dû au modèle utilisé (Mixture) qui prend en considération

Chapitre 5: Simulation numérique de la coalescence des grains de polymères différents que toutes les phases mises en jeu dans le système sont miscible et de ce fait considère que l'air est une phase miscible avec les deux polymères d'où la formation de la crête. Cette notion a été introduite au début du chapitre, dans la partie inconvénient de l'approche eulérienne. La Figure 5.14 (b) présente un agrandissement appliqué au niveau de l'interface formée pour mettre en relief l'interdiffusion entre les deux grains considérés, en fonction de la masse volumique. Comme attendu, nous pouvons constater à partir de la Figure 5.14 (b), que l'interface formée est un mélange des deux matériaux avec différentes proportions illustrées par le dégradé de couleur. Les mesures de cette interface formée, montrent bien une évolution de l'épaisseur de cette dernière (0,043 cm) comparé au cas précédent (0,01 cm). Cette augmentation peut être expliquée par le fait que la diminution du rapport de viscosité entre les deux polymères favorise l'interdiffusion entre les deux matériaux et la formation ainsi d'une interface plus importante.

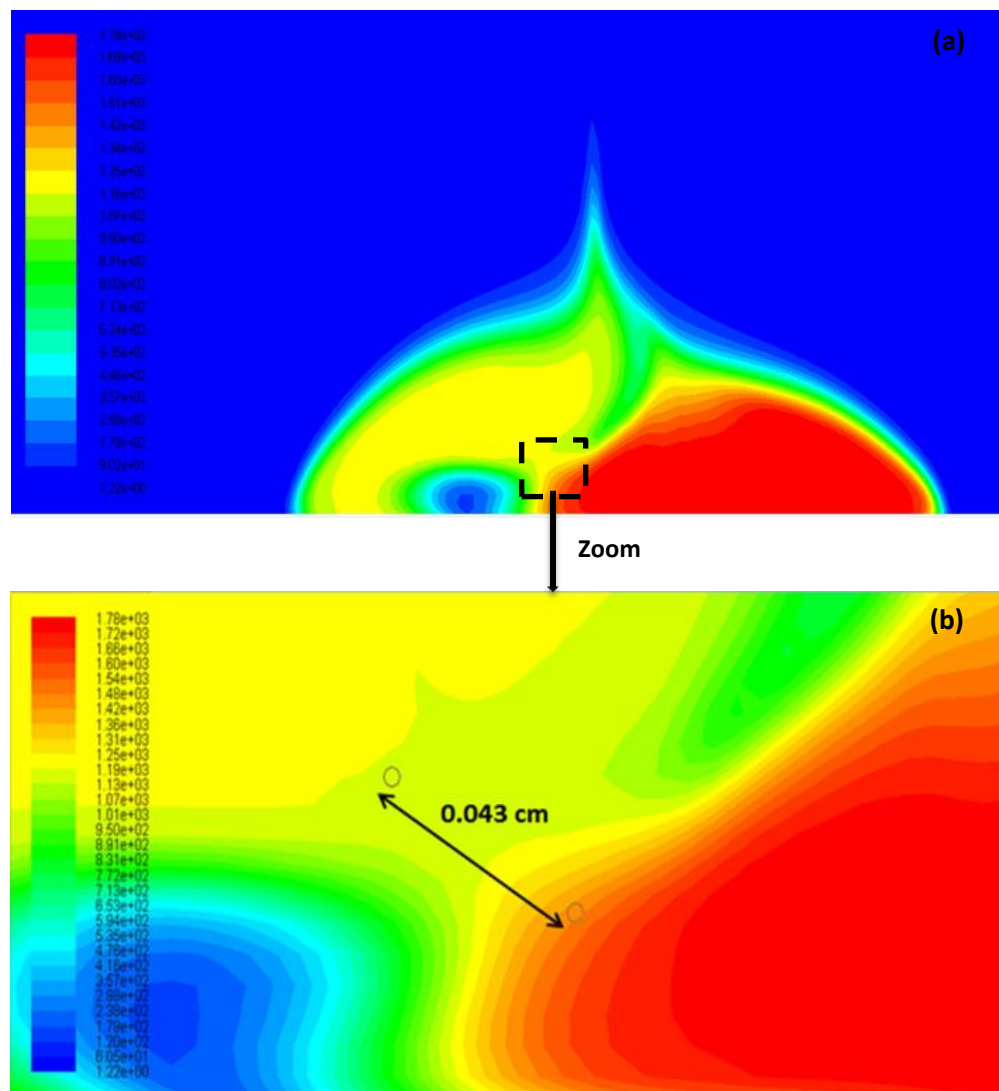


Figure 5.14 Résultat de mesure de l'épaisseur de l'interface formée dans le test 3. Résultat de coalescence présenté en fonction de la masse volumique

Test – 04 : Le but dans ce cas-là étant d’investiguer l’effet des valeurs de viscosités sur la coalescence et donc sur la formation de l’interface, nous avons utilisé des valeurs de viscosités plus faibles mais avec un rapport plus élevé que le test précédent (rapport des viscosités égale à 2). D’après la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (a), le résultat est similaire au précédent, les deux grains coalescent et forment une interface représentée par une masse volumique intermédiaire entre celles des deux matériaux initiaux. Cependant après la mesure de cette interface (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** (b)), on constate que l’épaisseur de cette dernière est plus importante comparée aux tests précédents, ce qui est nous permet de déduire qu’ajouté au fait que le rapport des viscosité entre les deux matériaux est un paramètre important dans la coalescence, les valeurs des viscosités qu’elles soient importantes ou faibles jouent également un rôle dans la cinétique de coalescence et l’épaisseur de l’interface formée.

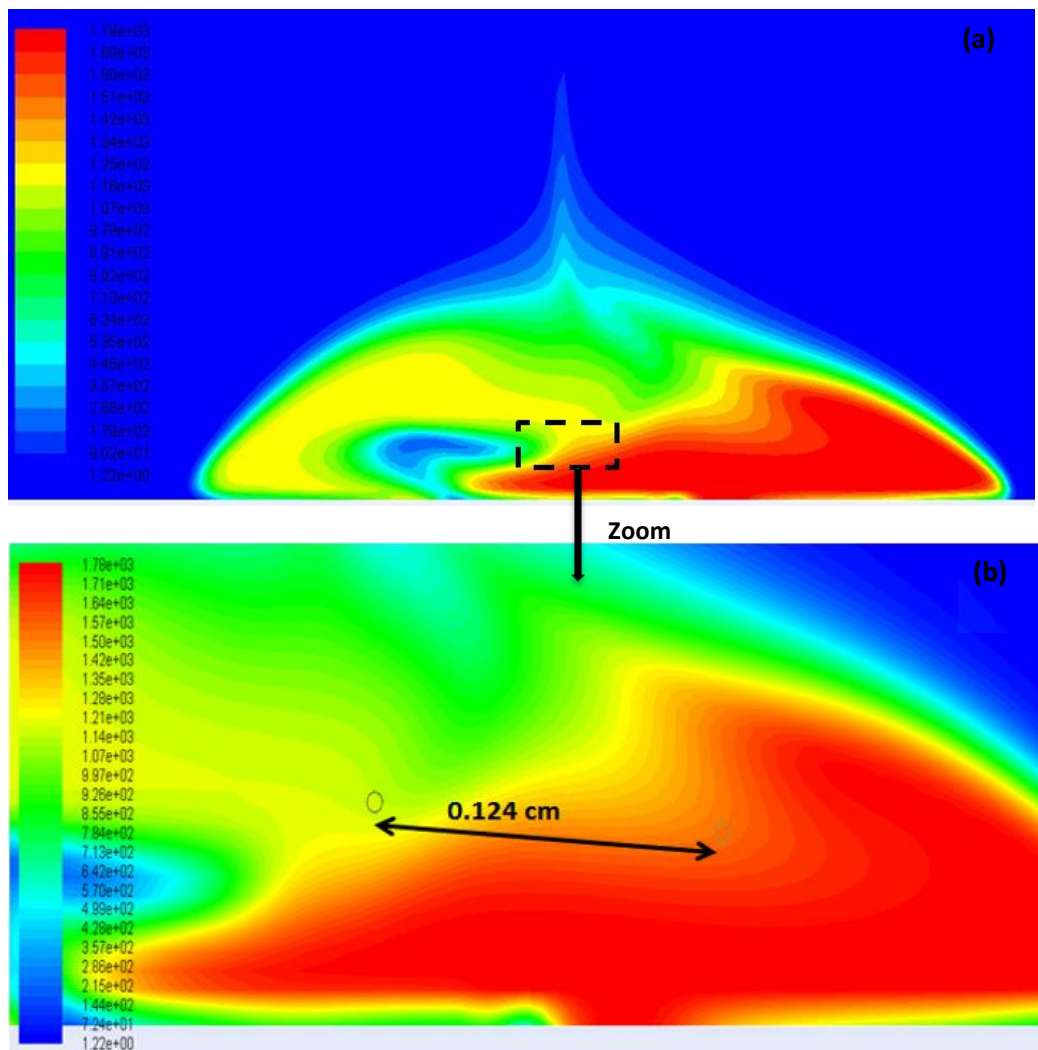


Figure 5.15 Résultat de mesure de l’épaisseur de l’interface formée dans le test 4. Résultat de coalescence présenté en fonction de la masse volumique

- **Influence de la taille des grains**

Nous avons constaté dans la partie expérimentale que la taille des grains initiale a un effet sur la coalescence. En effet, dans le cas du même polymère, plus la taille du grain est petite plus la cinétique de coalescence est rapide. Dans le cas de notre étude sur deux polymères différents, nous avons constaté que plus la taille du polymère le plus visqueux est faible (PMMA dans notre cas) plus la coalescence est favorisée. Donc d'une manière semblable aux essais expérimentaux, dans cette partie on vise à investiguer l'effet de la taille du grain au cours de la coalescence de polymères miscibles en fixant les valeurs des viscosités et de la tension de surface.

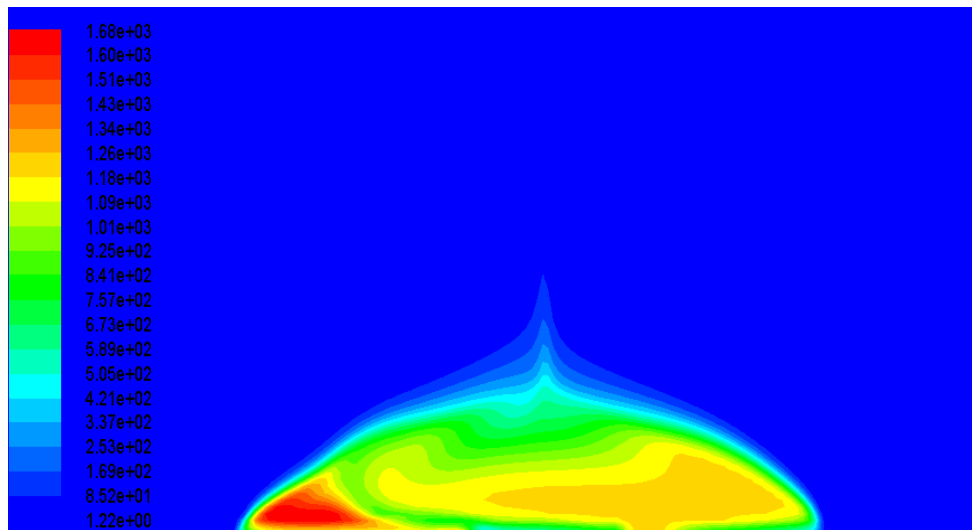


Figure 5.16 Résultat pour le cas où la taille de P1 est réduite donné en masse volumique

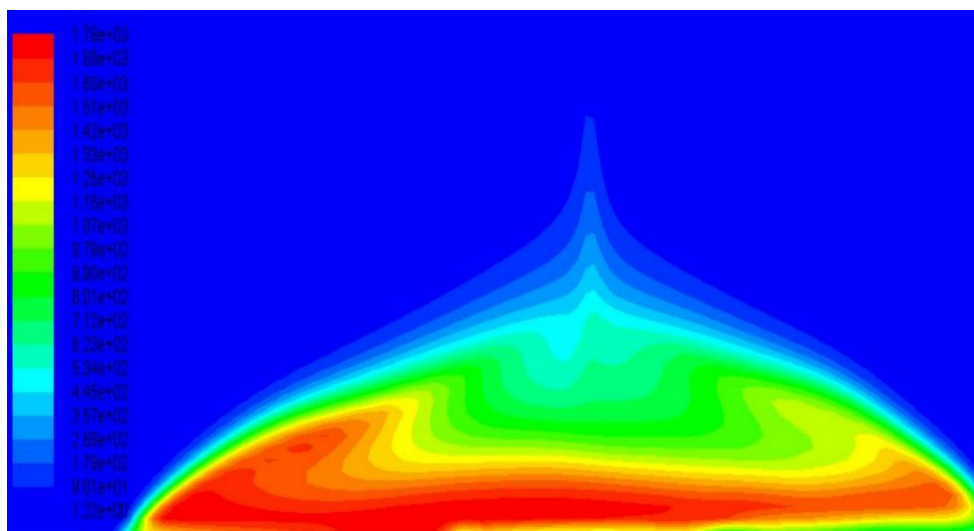


Figure 5.17 Résultat pour le cas où la taille de P2 est réduite donné en masse volumique

La réduction de la taille du grain permet un affaissement meilleur des deux grains comme on peut le constater sur les deux Figure 5.16 et Figure 5.17. Nous avons également constaté que dans le cas où la taille du polymère le plus visqueux P2 est diminuée, la vitesse de coalescence est plus rapide, ce qui est en accord avec les résultats expérimentaux. du chapitre 4 sur l'effet de la taille des grains sur la cinétique de coalescence.

Conclusion

Une étude préliminaire sur la simulation numérique du phénomène de coalescence entre grains de polymères différents a fait l'objet de ce dernier chapitre.

Une première étape consiste à simuler numériquement le phénomène d'enrobage entre deux grains de polymères partiellement miscibles en se basant sur l'utilisation du modèle VOF. Ensuite, de même, nous avons appliqué la méthode Mixture pour le cas du mélange miscible.

Une divergence numérique a été rencontrée lors de l'utilisation des valeurs réelles de viscosité de nos matériaux d'études, nous avons donc eu recours à des artifices numériques afin de contourner cette divergence numérique. D'une part, nous avons opté pour l'utilisation de nouveaux matériaux P1 et P2 auxquels nous avons assimilé des viscosités plus faibles tout en gardant un rapport de viscosité proche du réel. D'autre part, nous avons également utilisé une viscosité artificielle pour l'air.

Le phénomène d'enrobage observé dans le cas ABS/PC a été reproduit après une campagne de plusieurs tests d'optimisation. Une étude paramétrique sur l'effet de chaque facteur sur le phénomène (rapport des viscosités, tension de surface (à travers l'angle de contact) et taille des grains), a permis d'aboutir à des valeurs optimales de ces différents paramètres.

La coalescence observée entre PVDF et PMMA, a été simulée en utilisant la méthode Mixture. Dans cette configuration, une interface diffuse (zone de mélange) est formée entre les deux grains. L'analyse de cette interface à partir des contours des masses volumiques a montré qu'un mélange des deux matériaux s'est formé à différentes proportions de masses volumiques (variant entre les masses volumiques des phases 1 et 2).

Ces résultats de simulation, nous ont permis d'une part d'analyser et de mesurer l'épaisseur de l'interface formée entre les deux grains. Des mesures et informations que

Chapitre 5: Simulation numérique de la coalescence des grains de polymères différents nous n'avons pas pu atteindre via l'expérience. D'autre part, nous avons également pu avoir une première représentation numérique des phénomènes de coalescence et enrobage entre matériaux miscibles et partiellement miscibles respectivement. Cette première approche peut être étendue et étudiée d'une manière plus détaillée afin de prédire l'évolution de la coalescence lors de la mise en forme de ce type de matériaux.

Conclusion générale et perspectives

Ce présent travail s'est inscrit dans le cadre d'un projet de recyclage des DEEE piloté par la chaire Mines Urbaines. L'objectif de cette thèse est de permettre de mettre en place des méthodes d'investigation par différentes approches expérimentales, thermodynamique entre autres et de modélisation, pour l'étude de la miscibilité des mélanges des polymères en vue de leur recyclage.

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les différents flux DEEE d'écosystèmes afin d'identifier les fractions polymères majoritaires et minoritaires dans les flux. À l'issue de cette étape, nous avons retenu deux couples de mélanges pour faire l'objet de cette étude, à savoir le PVDF/PMMA et l'ABS/PC. Ce choix a été motivé par l'intérêt à la fois industriel et scientifique de ces mélanges.

S'ensuit alors une campagne d'essais allant de l'élaboration des mélanges par différents procédés de mise en œuvre (Extrusion et injection), à la caractérisation des matériaux polymères et les différentes proportions des mélanges. Pour ce faire, plusieurs techniques expérimentales ont été mises à contribution pour l'identification des propriétés physico-chimiques par DSC, FTIR et DMTA, rhéologiques, morphologiques par microscopie optique et électronique à balayage (MOP et MEB). Au préalable, une étude thermodynamique basée sur la théorie de Flory-Huggins a été menée afin d'avoir une indication rapide sur le niveau d'affinité entre les polymères constituant chacun des deux couples, et ce par le calcul du paramètre d'interaction chimique. Les premiers résultats obtenus ont montré une éventuelle miscibilité entre les matériaux choisis.

L'analyse des résultats de la T_g pour le couple ABS/PC a permis de mettre en évidence la miscibilité partielle de ces polymères. Le décalage des pics étant plus important dans l'intervalle des hautes températures, ce qui reflète la miscibilité du PC avec la phase SAN de l'ABS plutôt qu'avec sa phase élastomère. De surcroît, nous avons tenté une autre voie de mélange par dissolution des polymères dans un solvant en commun afin d'améliorer la miscibilité du mélange. Le résultat obtenu dans ce cas est intéressant et l'on arrive à déceler une seule transition vitreuse dans le domaine des hautes températures. Cela traduit la miscibilité parfaite du PC avec la phase SAN de l'ABS. Ces résultats sont en accord avec le calcul thermodynamique du paramètre d'interaction de Flory-Huggins trouvé positif mais néanmoins très faible et légèrement au-dessus de la valeur critique. Toutefois, malgré l'amélioration de la miscibilité des mélanges ABS/PC en solution, cette méthode ne peut être utilisée à l'échelle

industrielle étant donnée la toxicité du solvant employé (THF). Il serait donc intéressant de trouver une substitution à ce solvant par un autre non toxique. Enfin, nous avons constaté que le mélange à 70 % de PC permet d'avoir un mélange plus homogène que celui où l'ABS est majoritaire. Ce résultat reste à confirmer par d'autres résultats issus sur d'autres proportions du mélange ABS/PC.

L'exploration de la miscibilité du couple PVDF/PMMA s'est basée sur l'étude du comportement de la phase cristalline du PVDF avec l'ajout du PMMA. Il a été observé que l'ajout du PMMA a entraîné un freinage de la cristallisation du PVDF. Ce ralentissement de cristallisation est expliqué par le fait que la diffusion du PVDF vers la surface cristalline est ralentie par les interactions avec le PMMA observées par FTIR. Par ailleurs, l'approche thermodynamique a montré que le paramètre d'interaction entre le PVDF et le PMMA est négatif, synonyme d'une bonne stabilité thermodynamique et de la miscibilité du mélange. D'autre part, l'évolution du paramètre d'interaction en fonction de la fraction volumique du PMMA dans le mélange a permis d'identifier une zone optimale comprise entre 32% et 36% du PMMA pour avoir une meilleure miscibilité.

Une autre approche basée sur la méthode de coalescence des grains a été appréhendée pour apprécier le degré d'affinité entre les polymères ABS/PC et PVDF/PMMA. À l'issue des premiers essais, deux tendances se sont dégagées : le couple ABS/PC n'a pas montré une bonne aptitude à la coalescence, et a conduit à un nouveau phénomène que nous avons appelé « l'enrobage ». Dans cette configuration, l'interface formée entre les deux grains, ne mûrit pas vers une interphase et l'on assiste à un simple enrobage de l'ABS par le PC. Ce constat vient conforter les résultats obtenus par l'approche thermodynamique ainsi que les résultats expérimentaux sur la miscibilité partielle du couple ABS/PC. Le couple PVDF/PMMA, quant à lui, a montré une vraie coalescence avec une évolution de l'interface en interphase et la formation, par ricochet d'une zone de mélange intermédiaire.

Pour ces raisons, nous avons opté de poursuivre l'étude expérimentale et la modélisation de la coalescence sur le couple modèle PVDF/PMMA. L'étude paramétrique de la coalescence pour le système PVDF/PMMA a permis d'identifier les paramètres influents sur la cinétique de la coalescence tels que la température et la taille des grains, qui a par ailleurs, mis en évidence le rôle du PMMA dans le ralentissement de la cinétique de coalescence.

Ainsi, un modèle prédictif généralisé du phénomène de coalescence entre deux grains différents a été proposé en se basant sur le modèle de Bellehumeur. Ce modèle permet de décrire finement

le mécanisme de coalescence en prenant en considération les propriétés (de surface et rhéologiques) effectives du système de coalescence à partir des propriétés de chaque composant. Les résultats obtenus ont montré une bonne corrélation avec les données expérimentales de la coalescence avec une erreur inférieure à 3 %, et ce à différents scénarios d'essais (température, taille de grain).

Afin d'analyser la sensibilité du modèle proposé vis-à-vis des paramètres physiques et rhéologiques, d'une part, et l'influence des incertitudes des mesures expérimentales, d'autre part, nous avons mené une étude probabiliste paramétrique des incertitudes portant sur la viscosité, le temps de relaxation, la tension de surface et la taille des grains. Il en découle que la coalescence est similairement influencée par la tension de surface, la viscosité et la taille de grain alors que le temps de relaxation paraît un paramètre moins influent dans le modèle.

Au final, nous avons tenté une ébauche de simulation numérique sous Fluent du phénomène de la coalescence dans deux cas de figure : polymères miscibles et immiscibles. Deux méthodes de simulation ont été adoptées. La méthode « VOF », pour le système immiscible et la méthode « Mixture » pour le système miscible. Avec la méthode VOF, nous avons pu représenter numériquement le phénomène d'enrobage, une simulation qui pourra en perspective aider à prévoir et expliquer des morphologies et des propriétés de ce type de système polymérique. Avec la méthode Mixture, nous avons pu visualiser la zone de mélange formée à l'interface des deux matériaux et son évolution au cours du temps.

Outre ce bilan de résultats, ce travail de thèse permet de dresser des perspectives, tant sur le plan industriel que scientifique. En effet, plusieurs voies exploratoires méritent d'être creusées pour la suite de ces travaux. En premier, il serait intéressant de transposer l'étude proposée au cas des polymères issus des DEEE. Ces derniers sont des matériaux complexes et présentent des propriétés différentes que celles des matériaux vierges du fait de leur histoire thermique et la présence éventuelle des impuretés. Une étude comparative des performances à différentes échelles entre les mélanges issus des polymères vierges, ceux issus des polymères DEEE et les mélanges intermédiaires à base de DEEE, serait intéressante afin d'identifier les compositions optimales pour le recyclage.

Par ailleurs, d'un point de vue industriel, le protocole de coalescence mis en place constitue un outil d'aide à la décision pour le choix des couples des polymères intéressants dans un processus de recyclage.

Sur le plan scientifique, le modèle généralisé a permis de reproduire fidèlement le phénomène de coalescence entre grains différents. Dans une perspective de recyclage, il convient de faire le passage à l'échelle des poudres de polymères, il s'agit donc d'une coalescence multigrains , ou encore d'un phénomène de densification. Ainsi, il va falloir transposer le modèle généralisé entre deux grains au cas multigrains. D'autre part, ce modèle est un point de passage obligé pour l'optimisation du procédé de rotomoulage.

La simulation de la coalescence de deux matériaux miscibles peut être poussée plus loin, comme, par exemple, simuler les écoulements des matériaux lors de leur mise en œuvre, comme a été fait auparavant dans le cas du rotomoulage des polymères identiques. Dans le cas de l'enrobage, la simulation des écoulements, pourrait apporter des éclaircissements sur les différentes morphologies des mélanges observées dans le cas des mélanges partiellement miscibles et/ou immiscibles.

Enfin, il est utile de rappeler que cette thèse traite d'un cas particulier des mélanges ABS/PC et PVDF/PMMA. En réalité, il existe bien d'autres polymères composant les DEEE Éco-systèmes, plus ou moins complexes, sur lesquels il serait nécessaire de s'attarder afin de valider nos résultats expérimentaux et de modélisation. Ainsi, ce travail pourrait servir de base de réflexion, à travers les mesures, les observations, la modélisation et la simulation réalisées, et ouvre ainsi des portes pour l'optimisation d'autres mélanges de polymères DEEE.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Rapport annuel du registre des Déchets d'Équipements Électriques et Électroni... In: ADEME.<http://www.ademe.fr/rapport-annuel-registre-dechets-dequipements-electriques-electroniques-deee-donnees-2015>. Accessed 13 Jun 2017
2. [equipements-electriques-electroniques-2013-rapport-annuel.pdf](http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/equipements-electriques-electroniques-2013-rapport-annuel.pdf).
<http://www.ademe.fr/sites/default/files/assets/documents/equipements-electriques-electroniques-2013-rapport-annuel.pdf>. Accessed 13 Mar 2017
3. Salhofer S, Steuer B, Ramusch R, Beigl P (2016) WEEE management in Europe and China – A comparison. *Waste Manag* 57:27–35. doi: 10.1016/j.wasman.2015.11.014
4. Menad N, Kanari N, Menard Y, Villeneuve J (2016) Process simulator and environmental assessment of the innovative WEEE treatment process. *Int J Miner Process* 148:92–99. doi: 10.1016/j.minpro.2016.01.018
5. Campolina JM, Sigrist CSL, Paiva JMF de, et al (2017) A study on the environmental aspects of WEEE plastic recycling in a Brazilian company. *Int J Life Cycle Assess* 1–12. doi: 10.1007/s11367-017-1282-2
6. Baxter J, Lyng K-A, Askham C, Hanssen OJ (2016) High-quality collection and disposal of WEEE: Environmental impacts and resultant issues. *Waste Manag* 57:17–26. doi: 10.1016/j.wasman.2016.02.005
7. Thanh Truc NT, Lee B-K (2017) Selective separation of ABS/PC containing BFRs from ABSs mixture of WEEE by developing hydrophilicity with ZnO coating under microwave treatment. *J Hazard Mater* 329:84–91. doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.01.027
8. Beigbeder J, Perrin D, Mascaro J-F, Lopez-Cuesta J-M (2013) Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resour Conserv Recycl* 78:105–114. doi: 10.1016/j.resconrec.2013.07.006
9. Robinson BH (2009) E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci Total Environ* 408:183–191. doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.09.044

10. Cao J, Chen Y, Shi B, et al (2016) WEEE recycling in Zhejiang Province, China: generation, treatment, and public awareness. *J Clean Prod* 127:311–324. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.03.147
11. Goosey M (2013) End-of-life electronics legislation – an industry perspective. *Circuit World*. doi: 10.1108/03056120410512235
12. Menad N, Houwelingen JV (2011) Identification and recovery of rare metals in electric and electronic scrap : a review. p 10 p.
13. Sander K, Schilling S, Tojo N, et al (2007) The producer responsibility principle of the WEEE Directive. Final Rep.
14. Gu Y, Wu Y, Xu M, et al (2016) Waste electrical and electronic equipment (WEEE) recycling for a sustainable resource supply in the electronics industry in China. *J Clean Prod* 127:331–338. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.041
15. Menad N, Björkman B, Allain EG (1998) Combustion of plastics contained in electric and electronic scrap. *Resour Conserv Recycl* 24:65–85. doi: 10.1016/S0921-3449(98)00040-8
16. al TR et Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. - PubMed - NCBI. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20843675>. Accessed 29 Mar 2017
17. Vilaplana F, Karlsson S (2008) Quality Concepts for the Improved Use of Recycled Polymeric Materials: A Review. *Macromol Mater Eng* 293:274–297. doi: 10.1002/mame.200700393
18. Makenji K, Savage M (2012) 10 - Mechanical methods of recycling plastics from WEEE. In: *Waste Electr. Electron. Equip. WEEE Handb*. Woodhead Publishing, pp 212–238
19. Kohler J, Riess G, Banderet A (1968) Etude des systemes ternaires: resine-elastomere-copolymere sequence correspondant—I. Compatibilite du systeme: polystyrene-polyisoprene. *Eur Polym J* 4:173–185. doi: 10.1016/0014-3057(68)90019-0

20. Quintana J, Cesteros LC, Peleteiro MC, Katime I (1991) Study of the melting and crystallization behaviour of poly(ethylene oxide)-poly(vinyl alcohol) blends. *Polymer* 32:2793–2798. doi: 10.1016/0032-3861(91)90110-5
21. Vasile C, Schneider IA (1973) Sur la pseudo-compatibilite des systemes polymere-polymere. *Eur Polym J* 9:1063–1067. doi: 10.1016/0014-3057(73)90083-9
22. Fontanille M, Gnanou Y (2001) Chimie et physico-chimie des polymères. Dunod
23. Traité des matériaux - Volume 14 - Matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques. /Sciences/Livre/traite-des-materiaux-volume-14-materiaux-polymeres-proprietes-mecaniques-et-physiques-9782880744151. Accessed 3 Apr 2017
24. Wiley: Polymer Blends: Formulation and Performance, Two-Volume Set - Donald R. Paul, Clive B. Bucknall. <http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471248258.html>. Accessed 3 Apr 2017
25. Utracki LA (1988) Viscoelastic behavior of polymer blends. *Polym Eng Amp Sci* 28:1401–1404. doi: 10.1002/pen.760282109
26. Kim HL, Rana D, Kwag H, Choe S (2000) Melt Rheology of Ethylene 1-Octene Copolymer Blends Synthesized by Ziegler-Natta and Metallocene Catalysts. *Korea Polym J* 8:34–43.
27. Ajji A, Choplin L, Prud'homme RE (1988) Rheology and phase separation in polystyrene/poly(vinyl methyl ether) blends. *J Polym Sci Part B Polym Phys* 26:2279–2289. doi: 10.1002/polb.1988.090261108
28. Cho K, Lee BH, Hwang K-M, et al (1998) Rheological and mechanical properties in polyethylene blends. *Polym Eng Sci* 38:1969–1975. doi: 10.1002/pen.10366
29. Joshi M, Butola BS, Simon G, Kukaleva N (2006) Rheological and Viscoelastic Behavior of HDPE/Octamethyl-POSS Nanocomposites. *Macromolecules* 39:1839–1849. doi: 10.1021/ma051357w
30. Kwag H, Rana D, Cho K, et al (2000) Binary blends of metallocene polyethylene with conventional polyolefins: Rheological and morphological properties. *Polym Eng Sci* 40:1672–1681. doi: 10.1002/pen.11299

31. Jonscher AK (1999) Dielectric relaxation in solids. *J Phys Appl Phys* 32:R57. doi: 10.1088/0022-3727/32/14/201
32. Petravic O, Sahoo S, Binek C, et al (2003) Cole-Cole Analysis of the Superspin Glass System $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Phase Transit* 76:367–375. doi: 10.1080/0141159021000051424
33. Hagiwara M (1998) Cole-Cole plot analysis of the spin-glass system $\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2(2\text{Miz})_{0.49}(\text{H}_2\text{O})_{0.51}$. *J Magn Magn Mater* 177:89–90. doi: 10.1016/S0304-8853(97)00332-6
34. 곽한진, Rana D, 최순자 (1990) Melt Rheology of Binary Blends of Metallocene Polyethylene with Conventional Polyolefins. *J Korean Soc Atmospheric Environ* 6:107–107.
35. Yang K, Lee S-H, Oh J-M (1999) Effects of viscosity ratio and compatibilizers on the morphology and mechanical properties of polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene blends. *Polym Eng Sci* 39:1667–1677. doi: 10.1002/pen.11561
36. Machiels AGC, Denys KFJ, Van Dam J, De Boer AP (1997) Effect of processing history on the morphology and properties of polypropylene/thermotropic liquid crystalline polymer blends. *Polym Eng Sci* 37:59–72. doi: 10.1002/pen.11645
37. Bärwinkel S, Seidel A, Hobeika S, et al (2016) Morphology Formation in PC/ABS Blends during Thermal Processing and the Effect of the Viscosity Ratio of Blend Partners. *Materials* 9:659. doi: 10.3390/ma9080659
38. Sollogoub C, GUINAULT A (2009) Evolution of polymer blend morphologies during extrusion in a flat die. *Int J Mater Form* 2:p.705-708. doi: 10.1007/s12289-009-0532-7
39. Favis BD, Chalifoux JP (1987) The effect of viscosity ratio on the morphology of polypropylene/polycarbonate blends during processing. *Polym Eng Sci* 27:1591–1600. doi: 10.1002/pen.760272105
40. Burch HE, Scott CE (2001) Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends. *Polymer* 42:7313–7325. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00240-3

41. Heino MT, Hietaoja PT, Vainio TP, Seppälä JV (1994) Effect of viscosity ratio and processing conditions on the morphology of blends of liquid crystalline polymer and polypropylene. *J Appl Polym Sci* 51:259–270. doi: 10.1002/app.1994.070510208
42. Wu S (1985) Phase structure and adhesion in polymer blends: A criterion for rubber toughening. *Polymer* 26:1855–1863. doi: 10.1016/0032-3861(85)90015-1
43. Verhoogt H, Willems CRJ, Van Dam J, et al (1994) Blends of a thermotropic LCP and a thermoplastic elastomer. II: Formation and stability of LCP fibers. *Polym Eng Amp Sci* 34:453–460. doi: 10.1002/pen.760340512
44. Castro M, Carrot C, Prochazka F (2004) Experimental and theoretical description of low frequency viscoelastic behaviour in immiscible polymer blends. *Polymer* 45:4095–4104. doi: 10.1016/j.polymer.2004.04.019
45. Bellehumeur CT (1997) Polymer sintering and its role in rotational molding. Thesis
46. Bellehumeur CT, Bisaria MK, Vlachopoulos J (1996) An experimental study and model assessment of polymer sintering. *Polym Eng Sci* 36:2198–2207. doi: 10.1002/pen.10617
47. Bellehumeur CT, Kontopoulou M, Vlachopoulos J (1998) The role of viscoelasticity in polymer sintering. *Rheol Acta* 37:270–278. doi: 10.1007/s003970050114
48. Thümmeler F, Thomma W (1967) The sintering process. *Metall Rev* 12:69–108. doi: 10.1179/mtlr.1967.12.1.69
49. Ashby MF (1974) A first report on sintering diagrams. *Acta Metall* 22:275–289. doi: 10.1016/0001-6160(74)90167-9
50. Kuczynski GC, Zaplatynskyj I (1956) Sintering of Glass. *J Am Ceram Soc* 39:349–350. doi: 10.1111/j.1151-2916.1956.tb15601.x
51. Scherer GW (1977) Sintering of Low-Density Glasses: I, Theory. *J Am Ceram Soc* 60:236–239. doi: 10.1111/j.1151-2916.1977.tb14114.x
52. Jean-Damien Muller †, Mosto Bousmina ‡, Abderrahim Maazouz* † (2008) 2D-Sintering Kinetics of Two Model Fluids as Drops. <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma702349s>. Accessed 5 Apr 2017

53. Lu K (2008) Sintering of nanoceramics. *Int Mater Rev* 53:21–38. doi: 10.1179/174328008X254358
54. Fang ZZ, Wang H (2008) Densification and grain growth during sintering of nanosized particles. *Int Mater Rev* 53:326–352. doi: 10.1179/174328008X353538
55. Mazur S, Plazek DJ (1994) Viscoelastic effects in the coalescence of polymer particles. *Prog Org Coat* 24:225–236. doi: 10.1016/0033-0655(94)85016-X
56. Hamidi A, Farzaneh S, Nony F, et al (2016) Modelling of sintering during rotational moulding of the thermoplastic polymers. *Int J Mater Form* 9:519–530. doi: 10.1007/s12289-015-1239-6
57. Siegmann A, Raiter I, Narkis M, Eyerer P (1986) Effect of powder particle morphology on the sintering behaviour of polymers. *J Mater Sci* 21:1180–1186. doi: 10.1007/BF00553250
58. Mackenzie JK, Shuttleworth R (1949) A Phenomenological Theory of Sintering. *Proc Phys Soc Sect B* 62:833. doi: 10.1088/0370-1301/62/12/310
59. Coble RL (2004) Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models. *J Appl Phys*. doi: 10.1063/1.1736107
60. Verdier C (2000) Coalescence of polymer droplets: experiments on collision. *Comptes Rendus Académie Sci - Ser IV - Phys* 1:119–126. doi: 10.1016/S1296-2147(00)70015-1
61. Feng J, Li X, Bao Y, et al (2016) Coalescence and conjunction of two in-line bubbles at low Reynolds numbers. *Chem Eng Sci* 141:261–270. doi: 10.1016/j.ces.2015.11.014
62. Duchemin L, Eggers J, Josserand C (2003) Inviscid coalescence of drops. *J Fluid Mech* 487:167–178. doi: 10.1017/S0022112003004646
63. Wadsworth FB, Vasseur J, von Aulock FW, et al (2014) Nonisothermal viscous sintering of volcanic ash: Viscous sintering of volcanic ash. *J Geophys Res Solid Earth* 119:8792–8804. doi: 10.1002/2014JB011453
64. Wadsworth FB, Vasseur J, Llewellyn EW, et al (2016) Sintering of viscous droplets under surface tension. *Proc R Soc A* 472:20150780. doi: 10.1098/rspa.2015.0780

65. Braginsky M, Tikare V, Olevsky E (2005) Numerical simulation of solid state sintering. *Int J Solids Struct* 42:621–636. doi: 10.1016/j.ijsolstr.2004.06.022
66. Pan J, Le H, Kucherenko S, Yeomans JA (1998) A model for the sintering of spherical particles of different sizes by solid state diffusion. *Acta Mater* 46:4671–4690. doi: 10.1016/S1359-6454(98)00144-X
67. Yadha V, Helble JJ (2004) Modeling the coalescence of heterogenous amorphous particles. *J Aerosol Sci* 35:665–681. doi: 10.1016/j.jaerosci.2003.11.009
68. Wakai F, Katsura K, Kanchika S, et al (2016) Sintering force behind the viscous sintering of two particles. *Acta Mater* 109:292–299. doi: 10.1016/j.actamat.2016.03.006
69. Pokluda O, Bellehumeur CT, Vlachopoulos J (1997) Modification of Frenkel's model for sintering. *AIChE J* 43:3253–3256. doi: 10.1002/aic.690431213
70. Kuczynski GC, Neuville B, Toner HP (1970) Study of sintering of poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci* 14:2069–2077. doi: 10.1002/app.1970.070140815
71. Verdier C (2001) The influence of the viscosity ratio on polymer droplet collision in quiescent blends. *Polymer* 42:6999–7007. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00183-5
72. Schoolenberg GE, During F, Ingenbleek G (1998) Coalescence and interfacial tension measurements for polymer melts: experiments on a PS-PE model system. *Polymer* 39:765–772. doi: 10.1016/S0032-3861(97)00377-7
73. Søndergaard K, Lyngaae-Jørgensen J (1995) Influence of Interface Modification on Coalescence in Polymer Blends. In: Nakatani AI, Dadmun MD (eds) *Flow-Induc. Struct. Polym.* American Chemical Society, Washington, DC, pp 169–189
74. Fortelný I, Z'ivný A (1995) Coalescence in molten quiescent polymer blends. *Polymer* 36:4113–4118. doi: 10.1016/0032-3861(95)90992-B
75. Sundararaj U, Macosko CW (1995) Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends: The Effects of Concentration and Compatibilization. *Macromolecules* 28:2647–2657. doi: 10.1021/ma00112a009

76. Utracki LA, Shi ZH (1992) Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I: Droplet dispersion and coalescence—a review. *Polym Eng Sci* 32:1824–1833. doi: 10.1002/pen.760322405
77. Nofar M, Heuzey MC, Carreau PJ, et al (2016) Coalescence in PLA-PBAT blends under shear flow: Effects of blend preparation and PLA molecular weight. *J Rheol*. doi: 10.1122/1.4953446
78. Fortelný I (2004) An analysis of the origin of coalescence suppression in compatibilized polymer blends. *Eur Polym J* 40:2161–2166. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.05.017
79. Processing enhancers for rotational molding of polyethylene - ProQuest. <http://search.proquest.com/openview/d58359f34354cc5e8b3d9973af0aa753/1?pq-origsite=gscholar&cbl=41843>. Accessed 10 Apr 2017
80. Kontopoulou M, Vlachopoulos J (2001) Melting and densification of thermoplastic powders. *Polym Eng Sci* 41:155–169. doi: 10.1002/pen.10718
81. Spence AG, Crawford RJ (1996) The effect of processing variables on the formation and removal of bubbles in rotationally molded products. *Polym Eng Sci* 36:993–1009. doi: 10.1002/pen.10487
82. Kontopoulou M, Vlachopoulos J (1999) Bubble dissolution in molten polymers and its role in rotational molding. *Polym Eng Sci* 39:1189–1198. doi: 10.1002/pen.11505
83. Tcharkhtchi A, Verdu J (2004) Structure-Processability Relationships During Rotational Moulding of Plastics. *Adv Eng Mater* 6:983–992. doi: 10.1002/adem.200400126
84. Tcharkhtchi A, Briot J, Crawford RG, et al (2001) Rotomoulage du polyéthylène chargé Mica. *Matér Tech* 89:37–43. doi: 10.1051/mattech/200189090037
85. Sarrabi S, Colin X, Tcharkhtchi A (2008) Dégradation thermique du polypropylène au cours du rotomoulage - Partie I. Simulation du transfert thermique. *Matér Tech* 96:253–261. doi: 10.1051/mattech/2008049
86. Riviere S (2012) Optimisation et simulation du rotomoulage réactif. Phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM

87. Xu L, Crawford RJ (1993) Analysis of the formation and removal of gas bubbles in rotationally moulded thermoplastics. *J Mater Sci* 28:2067–2074. doi: 10.1007/BF00367563
88. Rao MA, Throne JL (1972) Principles of rotational molding. *Polym Eng Sci* 12:237–264. doi: 10.1002/pen.760120402
89. Perot E, Lamnawar K, Maazouz A (2008) Optimization and modelling of rotational molding process. *Int J Mater Form* 1:783–786. doi: 10.1007/s12289-008-0292-9
90. Asgarpour M, Bakir F, Khelladi S, et al (2012) 3D model for powder compact densification in rotational molding. *Polym Eng Amp Sci* 52:2033–2040. doi: 10.1002/pen.23133
91. Crawford RJ, Spence AG, Cramez MC, Oliveira MJ (2004) Mould pressure control in rotational moulding. *Proc Inst Mech Eng Part B J Eng Manuf* 218:1683–1693. doi: 10.1177/095440540421801204
92. Rotomoulage de pièces en matière thermoplastique. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/plasturgie-fabrications-de-corps-creux-de-films-et-de-fils-42149210/rotomoulage-de-pieces-en-matiere-thermoplastique-am3706/>. Accessed 29 Aug 2017
93. Crawford RJ (1992) Rotational moulding of plastics. Research Studies Press
94. Liu S-J, Fu K-H (2008) Effect of enhancing fins on the heating/cooling efficiency of rotational molding and the molded product qualities. *Polym Test* 27:209–220. doi: 10.1016/j.polymertesting.2007.10.004
95. Hamidi A, Khelladi S, Illoul L, et al (2015) Modelling surface tension with smoothed particle hydrodynamics in reactive rotational moulding. *Comput Fluids* 118:191–203. doi: 10.1016/j.compfluid.2015.06.019
96. Hamidi A (2015) Modélisation et simulation du rotomoulage réactif du polyuréthane. Phdthesis, Ecole nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM
97. Asgarpour M (2010) Analyse et modélisation de la coalescence et de la densification des grains de polymère lors du procédé de rotomoulage.

98. DU W, DOUADJI L, DELMOTTE M, et al (2007) Modélisation du mécanisme de coalescence des grains de polymère.
99. Pethrick RA, Hudson NE (2008) Rotational moulding - a simplified theory. *Proc Inst Mech Eng Part J Mater Des Appl* 222:151–158.
100. Jachowicz T, Sikora JW (2013) Investigation of the influence of mold rotational speed on the cast wall thickness in the rotational molding process. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* Vol. 7:
101. Slătineanu L, Dodun O, Coteață M, et al (2016) Simplified Version of Polymer Rotational Molding Manufacturing Method. *Key Eng Mater* 699:97–103. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.699.97
102. Bellehumeur CT, Tiang JS (2002) Simulation of non-isothermal melt densification of polyethylene in rotational molding. *Polym Eng Sci* 42:215–229. doi: 10.1002/pen.10942
103. Frenkel J (1946) Viscous flow of crystalline bodies. *Zhurnal Eksp Teor Fiz* 16:29–38.
104. Kuczynski GC (1990) Self-Diffusion in Sintering of Metallic Particles. In: Sōmiya S, Moriyoshi Y (eds) *Sinter. Key Pap.* Springer Netherlands, pp 509–527
105. Rosenzweig N, Narkis M (1981) Sintering rheology of amorphous polymers. *Polym Eng Sci* 21:1167–1170. doi: 10.1002/pen.760211709
106. Hornsby PR, Maxwell AS (1992) Mechanism of sintering between polypropylene beads. *J Mater Sci* 27:2525–2533. doi: 10.1007/BF01105065
107. Shaler AJ (1949) Seminar on the kinetics of sintering. *Trans Am Inst Min Metall Eng* 185:796–813.
108. Lontz JF (1964) Sintering of Polymer Materials. In: *Sinter. Plast. Deform.* Springer, Boston, MA, pp 25–47
109. Asgarpour M, Bakir F, Khelladi S, et al (2011) Characterization and modeling of sintering of polymer particles. *J Appl Polym Sci* 119:2784–2792. doi: 10.1002/app.32924

110. Zhao X, Chen S, Zhang J, et al (2011) Crystallization of PVDF in the PVDF/PMMA blends precipitated from their non-solvents: Special “orientation” behavior, morphology, and thermal properties. *J Cryst Growth* 328:74–80. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2011.06.036
111. Li W, Li H, Zhang Y-M (2009) Preparation and investigation of PVDF/PMMA/TiO₂ composite film. *J Mater Sci* 44:2977–2984. doi: 10.1007/s10853-009-3395-x
112. Chiu F-C, Chen CC, Chen Y-J (2014) Binary and ternary nanocomposites based on PVDF, PMMA, and PVDF/PMMA blends: polymorphism, thermal, and rheological properties. *J Polym Res* 21:378. doi: 10.1007/s10965-014-0378-7
113. Mohamadi S, Sharifi-Sanjani N (2011) Investigation of the crystalline structure of PVDF in PVDF/PMMA/graphene polymer blend nanocomposites. *Polym Compos* 32:1451–1460. doi: 10.1002/pc.21175
114. Elashmawi I s., Hakeem N a. (2008) Effect of PMMA addition on characterization and morphology of PVDF. *Polym Eng Sci* 48:895–901. doi: 10.1002/pen.21032
115. Martins P, Lopes AC, Lanceros-Mendez S (2014) Electroactive phases of poly(vinylidene fluoride): Determination, processing and applications. *Prog Polym Sci* 39:683–706. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.07.006
116. Research paper (PDF): FTIR studies of ??-phase crystal formation in stretched PVDF films. In: ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/256971195_FTIR_studies_of_-phase_crystal_formation_in_stretched_PVDF_films. Accessed 6 Apr 2017
117. Schneider S, Drujon X, Wittmann JC, Lotz B (2001) Impact of nucleating agents of PVDF on the crystallization of PVDF/PMMA blends. *Polymer* 42:8799–8806. doi: 10.1016/S0032-3861(01)00349-4
118. Ma W, Zhang J, Wang X, Wang S (2007) Effect of PMMA on crystallization behavior and hydrophilicity of poly(vinylidene fluoride)/poly(methyl methacrylate) blend prepared in semi-dilute solutions. *Appl Surf Sci* 253:8377–8388. doi: 10.1016/j.apsusc.2007.04.001

119. Seong D-W, Yeo J-S, Hwang S-H (2016) Fabrication of polycarbonate blends with poly(methyl methacrylate-co-phenyl methacrylate) copolymer: Miscibility and scratch resistance properties. *J Ind Eng Chem* 36:251–254. doi: 10.1016/j.jiec.2016.02.005
120. Yoshida H Structure formation of PVDF/PMMA blends studied. *J Therm Anal* 49:101–105.
121. Coleman MM, Zarian J, Varnell DF, Painter PC (1977) A fourier transform infrared study of polymer blends. I. Poly(vinylidene fluoride) — poly(methyl methacrylate) system. *J Polym Sci Part C Polym Lett* 15:745–750. doi: 10.1002/pol.1977.130151207
122. Huang C, Zhang L (2004) Miscibility of poly(vinylidene fluoride) and atactic poly(methyl methacrylate). *J Appl Polym Sci* 92:1–5. doi: 10.1002/app.13564
123. Kita Y, Kishino K, Nakagawa K (1997) Synthesis of N-cyclohexylmaleimide for heat-resistant transparent methacrylic resin. *J Appl Polym Sci* 63:363–368. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19970118)63:3<363::AID-APP12>3.0.CO;2-1
124. Flory PJ (1953) *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press
125. Peixiang Xing *, Lisong Dong, Yuxian An and, et al (1997) Miscibility and Crystallization of Poly(β -hydroxybutyrate) and Poly(p-vinylphenol) Blends. doi: 10.1021/ma960615+
126. Nishi T, Wang TT (1975) Melting Point Depression and Kinetic Effects of Cooling on Crystallization in Poly(vinylidene fluoride)-Poly(methyl methacrylate) Mixtures. *Macromolecules* 8:909–915. doi: 10.1021/ma60048a040
127. Scott RL (1949) The Thermodynamics of High Polymer Solutions. V. Phase Equilibria in the Ternary System: Polymer 1—Polymer 2—Solvent. *J Chem Phys* 17:279–284. doi: 10.1063/1.1747239
128. Pajula K, Taskinen M, Lehto V-P, et al (2010) Predicting the Formation and Stability of Amorphous Small Molecule Binary Mixtures from Computationally Determined Flory–Huggins Interaction Parameter and Phase Diagram. *Mol Pharm* 7:795–804. doi: 10.1021/mp900304p

129. Thomas S, Grohens Y, Jyotishkumar P (2014) *Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces*. John Wiley & Sons
130. Ray S, Easteal AJ, Cooney RP, Edmonds NR (2009) Structure and properties of melt-processed PVDF/PMMA/polyaniline blends. *Mater Chem Phys* 113:829–838. doi: 10.1016/j.matchemphys.2008.08.034
131. Ferry JD (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons
132. Chevallier C, Becquart F, Taha M (2013) Polystyrene/polycarbonate blends compatibilization: Morphology, rheological and mechanical properties. *Mater Chem Phys* 139:616–622. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.02.006
133. Chun J-H, Maeng K-S, Suh KS (1991) Miscibility and synergistic effect of impact strength in polycarbonate/ABS blends. *J Mater Sci* 26:5347–5352. doi: 10.1007/BF01143232
134. Balart R, López J, García D, Dolores Salvador M (2005) Recycling of ABS and PC from electrical and electronic waste. Effect of miscibility and previous degradation on final performance of industrial blends. *Eur Polym J* 41:2150–2160. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2005.04.001
135. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, To. 3, 123 (1956) - Recherche Google. [https://www.google.fr/?gws_rd=ssl#q=T.+G.+Fox,+Bull.+Am.+Phys.+Soc.,+1,+To.+3,+123+\(1956\)](https://www.google.fr/?gws_rd=ssl#q=T.+G.+Fox,+Bull.+Am.+Phys.+Soc.,+1,+To.+3,+123+(1956)). Accessed 13 Apr 2017
136. Kim WN, Burns CM (1987) Thermal behavior, morphology, and the determination of the Flory–Huggins interaction parameter of polycarbonate–polystyrene blends. *J Appl Polym Sci* 34:945–967. doi: 10.1002/app.1987.070340307
137. Kim WN, Burns CM (1990) Phase behavior of blends of polycarbonate with partially miscible polymers. *J Appl Polym Sci* 41:1575–1593. doi: 10.1002/app.1990.070410718
138. Stuart BH (2004) *Polymers*. In: *Infrared Spectrosc. Fundam. Appl.* John Wiley & Sons, Ltd, pp 113–136
139. Hadjichristidis N, Hirao A, Tezuka Y, Prez FD (2011) *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*. John Wiley & Sons

140. UEBERREITER K (1965) The Elastic Range of Polymers and Its Change by Plasticization. In: *Plast. Plast. Process.* AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp 35–48
141. Arnold JC, Watson T, Alston S, et al (2010) The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. *Polym Test* 29:459–470. doi: 10.1016/j.polymertesting.2010.02.006
142. Van Krevelen DW, Te Nijenhuis K (2009) Chapter 2 - Typology of Polymers. In: *Prop. Polym.* Fourth Ed. Elsevier, Amsterdam, pp 7–47
143. Wu S (1970) Surface and interfacial tensions of polymer melts. II. Poly(methyl methacrylate), poly(n-butyl methacrylate), and polystyrene. *J Phys Chem* 74:632–638. doi: 10.1021/j100698a026
144. Optimisation et modélisation du procédé de rotomoulage. In: ResearchGate. https://www.researchgate.net/publication/37813671_Optimisation_et_modelisation_du_procede_de_rotomoulage. Accessed 30 Jul 2017
145. Hopper RW (1984) Coalescence of Two Equal Cylinders: Exact Results for Creeping Viscous Plane Flow Driven by Capillarity. *J Am Ceram Soc* 67:C-262. doi: 10.1111/j.1151-2916.1984.tb19692.x
146. Jaynes ET (1957) Information Theory and Statistical Mechanics. *Phys Rev* 106:620–630. doi: 10.1103/PhysRev.106.620
147. Hamidi A, Khelladi S, Illoul L, et al (2015) Modelling surface tension with smoothed particle hydrodynamics in reactive rotational moulding. *Comput Fluids* 118:191–203. doi: 10.1016/j.compfluid.2015.06.019
148. Hirt CW, Nichols BD (1981) Volume of fluid (VOF) method for the dynamics of free boundaries. *J Comput Phys* 39:201–225. doi: 10.1016/0021-9991(81)90145-5
149. *Thermo-Fluid Dynamics of Two-Phase Flow* | Mamoru Ishii | Springer.
150. *Fluent 6.3 User's Guide*.
151. (2015) *Documentation Fluent*.

152. ASGARPOUR M (2010) Analyse et modélisation de la coalescence et de la densification des grains de polymères lors du procédé de rotomoulage.
153. CHANTEPERDRIX G (2004) Modélisation et simulation numérique d'écoulement diphasique à interface libre: Application à l'étude des mouvements de liquide dans les réservoirs des véhicules spatiaux.
154. D.GERLACH, G TOMAR, G BISWAS and F. DURST (2006) Comparaison of volume-of-fluid methods for surface tension-dominant two phase flows. Int. J. Heat Mass Transf. 49
155. Jasper J.KREEFT and Barry KOREN (2010) A new formulation of Kapila's five equation model for compressible two-fluid flow and its numerical treatment. J. Comput. Phys. 229
156. J.M.Lopez HERRERA, S.POPINET and M.A HERRADA (2011) A charge conservative approach for simulating electrohydrodynamic two-phases flows using volume of fluid. J. Comput. Phys. 230
157. G.TOMAR, D.GERLACH, G.BISWAS, N.ALLEBORN, A.SHARMA, F.DURST, S.W.J. WELCH and A. DELGADO (2007) Two-phase electrohydrodynamic simulations using a volume-of-fluid approach. J. Comput. Phys. 227

ANNEXES

ANNEXE 1 Norme d'échantillonnage (Extrait)

Exigences de collecte, logistique et traitement pour les DEEE

B.2.5. Préparation de l' échantillon mélangé

Dans une zone protégée, installer un revêtement de protection , de préférence un film plastique inutilisé, sur le sol afin d'éviter toute contamination.

L'une des techniques est celle du tas conique. Elle consiste à former un tas conique en déposant successivement le matériau au sommet du cône de sorte que l'échantillon s'écoule sur les flancs et se répartisse uniformément, en mélangeant bien les diverses tailles de particules. Il convient que l'outil utilisé soit d'une taille telle que cette action puisse être répétée au moins 20 fois pour déposer la totalité de la matière.

Recommencer la constitution du cône trois fois pour garantir que la matière soit bien mélangée.

B.2.6. Réduction de l'échantillon mélangé

L'échantillon mélangé doit être réduit pour atteindre la taille adaptée à une analyse en laboratoire.

Une fois la procédure du cône terminée, aplatir le cône jusqu'à obtenir un tas aplati uniforme dans son épaisseur et son diamètre.

Le diviser en quatre parts égales, le long de deux diagonales se coupant à angle droit. Éliminer deux quartiers opposés, puis réunir les deux restants en un tas. Recommencer cette procédure jusqu'à ce que le sous-échantillon restant ait la taille désirée.

À partir de la même opération de réduction, former deux échantillons:

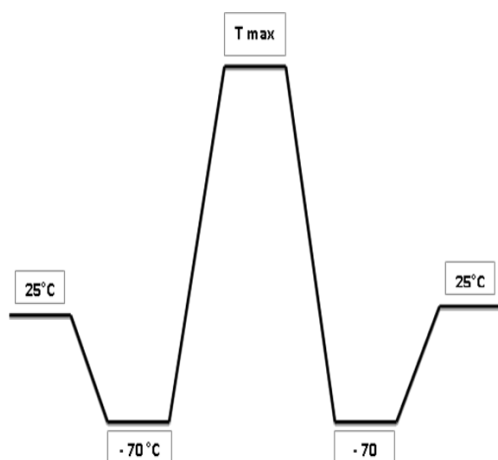
- le premier pour le dosage en laboratoire du brome ou des RFB restreints;
- le second est un échantillon de secours. Ce dernier est conservé jusqu'à ce que les résultats d'analyse aient été rendus et validés.

ANNEXE 2 Protocole de caractérisation des flux DEEE d'Ecosystèmes

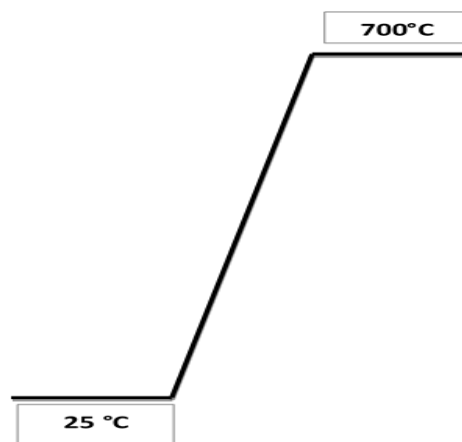
Comme dit précédemment, le travail de caractérisation s'est basé dans un premier temps sur une analyse spectroscopique MIR réalisée à l'ENSAM Chambéry. À L'issue de cette première analyse, une identification des matrices polymères et additifs des DEEE est obtenue. Les échantillons sont par la suite considérés pour des analyses complémentaires par ATG et DSC en vue de vérifier et valider ces premiers résultats.

Les analyses thermiques vont nous renseigner sur les caractéristiques thermodynamiques des matériaux composants les différents échantillons. Pour cela, une analyse thermo-gravimétrique (ATG) est d'abord réalisée avec un appareil de type Q500 de la marque TA Instruments sur différents échantillons et la perte de masse est enregistrée en fonction de la température. Cet essai permet de nous renseigner sur la température de décomposition ou de dégradation de l'échantillon et de fixer ainsi la température maximale pour le programme de l'essai de calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Ce dernier a été réalisé à l'aide d'un appareil de type Q1000 de la marque TA Instruments. Il faut noter que pour chaque matériau, trois échantillons vierges ont été prélevés et testés à chaque essai, aussi bien pour l'ATG que pour la DSC, et les résultats ont été moyennés.

Les programmes d'analyses ATG et DSC mis en place pour l'analyse des échantillons DEEE sont décrits par les figures suivantes :



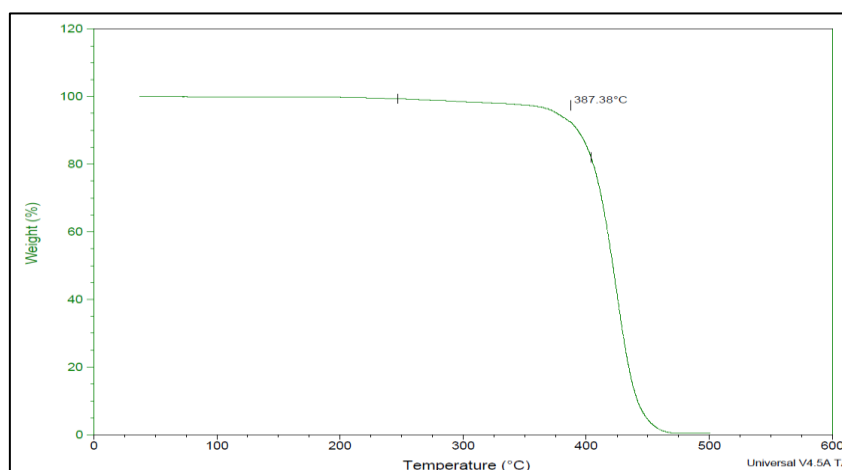
Programme thermique pour l'analyse DSC



Programme thermique pour l'analyse ATG

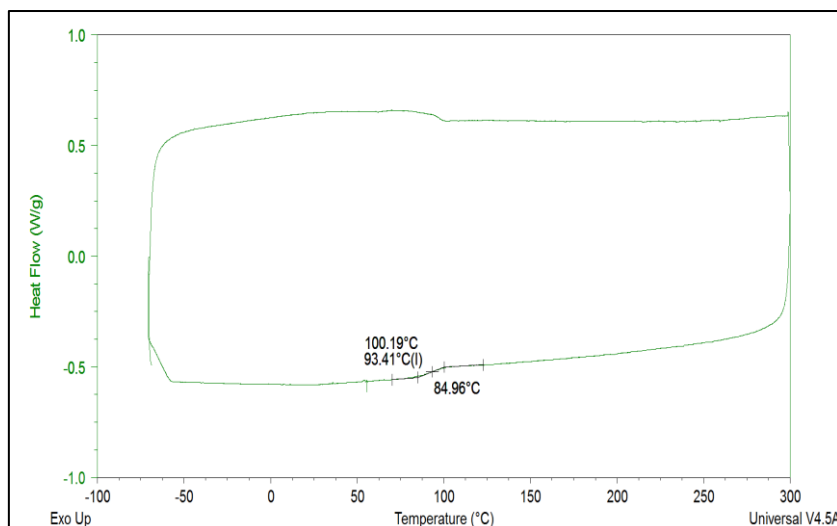
Exemples de programme d'analyse DSC et ATG utilisés pour la caractérisation DEEE

A titre illustratif, nous présentons ci-dessous quelques thermogrammes des DEEE testés :



Analyse ATG de l'échantillon n° 124

La décomposition commence à être significative à partir de 387 °C. On remarque tout de même que la perte de masse commence aux alentours de 300 °C. La température maximale fixée pour l'analyse DSC sera donc de 300 °C.



Analyse DSC du même échantillon (n°124)

L'absence des pics de fusion et de cristallisation dans les courbes DSC montre que la matrice principale est amorphe dont la température de transition vitreuse T_g est aux alentours de 93°C.

Il se trouve dans la littérature que l'ABS et le HIPS sont proches en termes de température de transition vitreuse T_g . En effet la T_g du HIPS est comprise entre 90 °C et 100 °C tandis que celle de l'ABS se situe entre 95 °C et 105 °C. C'est pour cette raison que certaines analyses ont dû être répétées sur certains échantillons pour avoir plus de certitude.

Ainsi, par identification, nous avons pu confirmer que l'échantillon n°124 testé pourrait bien correspondre à l'HIPS comme l'ont montré les premières analyses par MIR.

ANNEXE 3

Fiches techniques des matériaux

Terluran GP-22

Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS)



Technical Datasheet

DESCRIPTION

Terluran® GP-22 is an easy-flow, general purpose injection molding grade with high resistance to impact and heat distortion; intended for a wide range of applications, particularly in the housings sector.

FEATURES

- Excellent colorability
- Medium flow
- Good impact resistance
- Good heat distortion resistance
- High quality surface finish and gloss

APPLICATIONS

- Injection molding
- Appliance housings
- Household and sanitary appliances
- Toys
- Automotive components

Property, Test Condition	Standard	Unit	Values
Rheological Properties			
Melt Volume Rate 220 °C/10 kg	ISO 1133	cm ³ /10 min	19
Mechanical Properties			
Izod Notched Impact Strength, 23 °C	ISO 180/A	kJ/m ²	26
Izod Notched Impact Strength, -30 °C	ISO 180/A	kJ/m ²	8
Charpy Notched Impact Strength, 23° C	ISO 179	kJ/m ²	22
Charpy Notched Impact Strength, -30° C	ISO 179	kJ/m ²	8
Charpy Unnotched, 23° C	ISO 179	kJ/m ²	180
Charpy Unnotched, -30° C	ISO 179	kJ/m ²	100
Tensile Stress at Yield, 23° C	ISO 527	MPa	45
Tensile Strain at Yield, 23° C	ISO 527	%	2.6
Tensile Modulus	ISO 527	MPa	2300
Nominal Strain at Break, 23 °C	ISO 527	%	10
Flexural Strength	ISO 178	MPa	65
Hardness, Ball Indentation	ISO 2039-1	MPa	97
Thermal Properties			
Vicat Softening Temperature VST/B/50 (50°C/h, 50N)	ISO 306	°C	96
Vicat Softening Temperature, VST/A/50 (50°C/h, 10N)	ISO 306	°C	105



LEXAN™ Resin 121R

Europe-Africa-Middle East: COMMERCIAL

LEXAN 121R is a low viscosity multi purpose grade and contains a release agent to ensure easy processing. LEXAN 121R is available in transparent, translucent and opaque colours.

TYPICAL PROPERTIES¹	TYPICAL VALUE	Unit	Standard
MECHANICAL			
Taber Abrasion, CS-17, 1 kg	10	mg/1000cy	SABIC Method
Tensile Stress, yield, 50 mm/min	63	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break, 50 mm/min	65	MPa	ISO 527
Tensile Strain, yield, 50 mm/min	6	%	ISO 527
Tensile Strain, break, 50 mm/min	100	%	ISO 527
Tensile Modulus, 1 mm/min	2350	MPa	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	90	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	2300	MPa	ISO 178
Hardness, H358/30	95	MPa	ISO 2039-1
IMPACT			
Izod Impact, unnotched 80*10*3 +23°C	NB	kJ/m²	ISO 180/1U
Izod Impact, unnotched 80*10*3 -30°C	NB	kJ/m²	ISO 180/1U
Izod Impact, notched 80*10*3 +23°C	65	kJ/m²	ISO 180/1A
Izod Impact, notched 80*10*3 -30°C	11	kJ/m²	ISO 180/1A
Charpy 23°C, V-notch Edgew 80*10*3 sp=62mm	65	kJ/m²	ISO 179/1eA
Charpy -30°C, V-notch Edgew 80*10*3 sp=62mm	12	kJ/m²	ISO 179/1eA
Charpy 23°C, Unnotch Edgew 80*10*3 sp=62mm	NB	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy -30°C, Unnotch Edgew 80*10*3 sp=62mm	NB	kJ/m²	ISO 179/1eU
Charpy Impact, notched, 23°C	35	kJ/m²	ISO 179/2C
THERMAL			
Thermal Conductivity	0.2	W/m.°C	ISO 8302
CTE, 23°C to 80°C, xflow	7.E-05	1/°C	ISO 11359-2
Ball Pressure Test, 125°C +/- 2°C	PASSES	-	IEC 60695-10-2



Technical Data Sheet

Solef® 6008

polyvinylidene fluoride

Solef® 6008 PVDF homopolymer is a low-viscosity PVDF resin and is typically processed by injection molding.

General

Material Status	• Commercial: Active		
Availability	• Africa & Middle East • Asia Pacific	• Europe • Latin America	• North America
Features	• Homopolymer • Low Viscosity		
Processing Method	• Injection Molding		

Physical	Typical Value	Unit	Test method
Specific Gravity	1.75 to 1.80		ASTM D792
Melt Mass-Flow Rate (MFR)			ASTM D1238
230°C/2.16 kg	5.5 to 11	g/10 min	
230°C/5.0 kg	16 to 30	g/10 min	
Molding Shrinkage - Flow	2.0 to 3.0	%	
Water Absorption (23°C, 24 hr)	< 0.040	%	ASTM D570
Mechanical	Typical Value	Unit	Test method
Tensile Modulus ¹ (23°C, 2.00 mm)	1800 to 2500	MPa	ASTM D638
Tensile Strength ²			ASTM D638
Yield, 23°C, 2.00 mm	50.0 to 60.0	MPa	
Break, 23°C, 2.00 mm	30.0 to 50.0	MPa	
Tensile Elongation ²			ASTM D638
Yield, 23°C, 2.00 mm	5.0 to 10	%	
Break, 23°C, 2.00 mm	20 to 300	%	
Coefficient of Friction			ASTM D1894
vs. Itself - Dynamic	0.15 to 0.35		
vs. Itself - Static	0.20 to 0.40		
Taber Abrasion Resistance			ASTM D4060
1000 Cycles, 1000 g, CS-10 Wheel	5.00 to 10.0	mg	
Impact	Typical Value	Unit	Test method
Charpy Notched Impact Strength ³			ASTM D6110
23°C, 4.00 mm	40.0 to 120	J/m	
Hardness	Typical Value	Unit	Test method
Durometer Hardness (Shore D, 1 sec, 2.00 mm)	73 to 80		ASTM D2240
Thermal	Typical Value	Unit	Test method
Glass Transition Temperature	-40.0	°C	ASTM D4065
Vicat Softening Temperature	135 to 145	°C	ASTM D1525 ⁴
Melting Temperature	170 to 175	°C	ASTM D3418
Peak Crystallization Temperature (DSC)	134 to 144	°C	ASTM D3418

Arkema Group Oroglas® V 825 T Acrylic (discontinued **)

Categories: [Polymer](#); [Thermoplastic](#); [Acrylic \(PMMA\)](#); [Acrylic, General Purpose, Molded](#)

Material Notes: OROGLAS V 825 T exhibits an excellent balance of properties including superior thermal resistance with an easy processing behavior.

OROGLAS V 825 T is then the material of choice for automotive application like: tail lamp, signal lenses, light guides and cluster lenses.

The OROGLAS V 825 T LI version was developed in order to improve processing and easy demolding

The OROGLAS V 825 T FGL version is designed for food contact applications.

ISO data provided by the manufacturer, Arkema.

Arkema, formed in 2004, was formerly Atofina Chemicals and before that Elf Atochem.

Key Words: PMMA; Polymethyl Methacrylate; Polymethylmethacrylate

Vendors: No vendors are listed for this material. Please [click here](#) if you are a supplier and would like information on how to add your listing to this material.

[Printer friendly version](#)
 [PDF Download](#)
 [Download as PDF](#)
 [Excel Download](#)
 [Download to Excel \(requires Excel and Windows\)](#)
[Export to FEA](#)
[Export data to your CAD/FEA program](#)

Add to Folder: ☐ My Folder

Physical Properties	Metric	English	Comments
Density	1.19 g/cc	0.0430 lb/in³	
Water Absorption	1.9 %	1.9 %	
Moisture Absorption at Equilibrium	0.30 %	0.30 %	Humidity Absorption
Melt Flow	2.8 g/10 min @Load 3.80 kg, Temperature 230 Å°C	2.8 g/10 min @Load 8.38 lb, Temperature 446 Å°F	
Mechanical Properties	Metric	English	Comments
Tensile Strength, Yield	85.0 MPa	12300 psi	50 mm/min
Elongation at Break	6.0 %	6.0 %	Nominal Strain; 50 mm/min
Tensile Modulus	3.30 GPa	479 ksi	1 mm/min
Charpy Impact Unnotched	2.00 J/cm²	9.52 ft-lb/in²	
Charpy Impact, Notched	0.200 J/cm²	0.952 ft-lb/in²	
Tensile Creep Modulus, 1 hour	2700 MPa	392000 psi	
Tensile Creep Modulus, 1000 hours	1800 MPa	261000 psi	
Electrical Properties	Metric	English	Comments
Electrical Resistivity	1.00e+15 ohm-cm	1.00e+15 ohm-cm	
Surface Resistance	1.00e+14 ohm	1.00e+14 ohm	
Dielectric Constant	3.2 @Frequency 1e+6 Hz	3.2 @Frequency 1e+6 Hz	
	3.7 @Frequency 100 Hz	3.7 @Frequency 100 Hz	

ÉTUDE DE LA MISCIBILITÉ DES POLYMÈRES PAR LA MÉTHODE DE COALESCENCE DES GRAINS EN VUE DU RECYCLAGE DES DEEE PAR ROTOMOULAGE

Résumé

L'objectif de cette thèse est d'investiguer la miscibilité des mélanges des polymères dans une perspective de recycler les polymères issus des DEEE par rotomoulage. En effet, la miscibilité est un facteur clé qui conditionne les propriétés finales du mélange. Basé sur les résultats de caractérisation des flux DEEE d'Éco-systèmes, le choix des matériaux d'étude PVDF/PMMA) et ABS/PC a été motivé par l'intérêt à la fois industriel et scientifique de ces deux couples. La première partie du travail présente une panoplie de méthodes expérimentales mises en place, allant des procédés de mise en œuvre à la caractérisation des matériaux dans le but d'explorer *in fine* la miscibilité de ces mélanges. En particulier, l'étude de la coalescence des grains a permis de mettre en évidence la miscibilité du couple PVDF/PMMA et la miscibilité partielle de l'ABS/PC (phénomène d'enrobage). À l'issue de cette étude, le couple PVDF/PMMA a été retenu en tant que couple « modèle » pour mettre en place un modèle prédictif généralisé de la coalescence entre grains de polymères différents. Ce modèle a été couplé à une étude probabiliste paramétrique des incertitudes permettant d'évaluer l'effet des incertitudes des mesures relatives à la viscosité, la tension de surface, le temps de relaxation et la taille des grains sur la cinétique de coalescence. Le travail se termine par une ébauche de la simulation du phénomène de coalescence et de l'enrobage dans le cas des polymères miscibles et partiellement miscibles.

Mots clés : Recyclage, DEEE, miscibilité, mélange de polymères, coalescence, modélisation.

STUDY OF THE POLYMERS MISCIBILITY USING THE COALESCENCE METHOD FOR RECYCLING WEEE BY ROTOMOULDING

Abstract

The aim of this thesis is to investigate the miscibility of polymer blends with a view to recycling WEEE polymers by rotomoulding. Indeed, miscibility is a key factor which governs the final properties of polymer blends. Based on the characterization results of Eco-systèmes WEEE, the choice of materials PVDF/PMMA and ABS/PC was motivated by both the industrial and scientific interest of these two pairs. The first part of the work presents a series of experimental methods, varying from processing to material characterization, in the aim of exploring the miscibility of these mixtures. In particular, the study of the coalescence of the grains has proven the miscibility of the PVDF/PMMA couple and the partial miscibility of the ABS/PC (coating phenomenon). At the end of this study, PVDF/PMMA was retained as a "model" pair to develop a generalized predictive model of the coalescence between different polymer grains. This model was coupled to a probabilistic parametric study to evaluate the effect of the uncertainties related to the viscosity, surface tension, relaxation time and grain size measurements on the coalescence kinetics. The work ends with a first draft of the simulation of the coalescence phenomenon and the coating in the case of miscible and partially miscible polymers.

Key words: Recycling, WEEE, miscibility, polymer blend, coalescence, modelling.